

ORSAY

Série A, N°

N° D'ordre 675

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

AO 4256

THÈSE

PRESENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alain DEVAQUET

SUJET DE LA THÈSE

Surfaces de potentiel et trajets réactionnels
dans la photochimie des énones.

Soutenue le 7.7.1970 devant la Commission d'examen

MM. ... M. MAGAT

Président.

L. SALEM
G. BERTHIER
P. DE MAYO

} Examineurs.

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

AO 4256

THÈSE

PRESENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alain DEVAQUET

SUJET DE LA THÈSE

Surfaces de potentiel et trajets réactionnels
dans la photochimie des énones.

Soutenue le 7.7.1970 devant la Commission d'examen

MM. M. MAGAT

Président.

L. SALEM
G. BERTHIER
P. DE MAYO

} Examineurs.



P R E F A C E

Cette thèse est pour moi l'armature d'un pont jeté entre une formation de chimiste dans laquelle l'équation de Schrödinger apparaissait comme "une émanation du malin" (combien de "Faust" de nos laboratoires hésitent encore à lui vouer leur âme !) et une très grande attirance vers les méthodes théoriques (où la suzeraineté de l'électron n'est pas mise en danger par les rebellions du vide, des solvants et des impuretés).

J'ai préservé dans cet exposé "l'unité d'action" en ne décrivant què les idées physiques ou méthodologiques - et ce au détriment souvent du calcul lui-même - qui soutiennent les méthodes effectivement utilisées (lois de Woodward-Hoffmann, méthodes Hartree-Fock, théorie des orbitales intermoléculaires).

J'ai préservé l'"unité de lieu" en appliquant les théories précédentes à un unique domaine de la chimie : les énones. Ceci m'a amené à négliger des exemples parfois plus simples mais m'a permis de découvrir les multiples facettes d'une photochimie particulièrement riche. De même, je n'ai pas exposé des questions (états excités de la molécule $(\text{He})_2$, bending du formaldéhyde) qui, quoique résolues, détruiraient cette cohérence.

Prépondérante est certes la part d'idées et d'équations qui, dans cette thèse, revient à mon "patron", Monsieur le Professeur L. Salem. S'il n'y avait que cela, il me suffirait de l'en remercier. Je lui dois beaucoup plus. Matheux rigoureux (voire rigoriste) j'ai compris le rôle du sens physique qui fait vivre la molécule devant soi (dans de dures batailles d'électrons) ; rationaliste, voire raisonneur, j'ai compris le rôle de l'intuition, de la culture scientifique et de l'imagination. Enfin, silencieux et renfermé, j'ai compris l'efficacité des échanges, des discussions et questions. Pour tout ceci je ne peux le remercier, j'essaierai simplement de l'appliquer et de transmettre à d'autres tout ce qu'il m'a donné.

Monsieur le Professeur Magat soupçonne cette thèse d'être riche en équations. Certes elle l'est, mais j'espère qu'elle lui montrera que je suis aussi resté très proche de l'expérience et humble devant elle. Je voudrais ainsi le remercier de la chaleur avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire et de l'amitié qu'il n'a jamais cessé depuis de me témoigner.

Je voudrais aussi remercier Monsieur G. Berthier, Directeur Scientifique au CNRS, d'avoir bien voulu juger mon travail théorique et faire partie de mon jury, Monsieur le Professeur Paul de Mayo, de l'Université d'Ontario, qui m'a consacré un peu de son temps pour de très fertiles discussions et Monsieur le Professeur R. Hoffmann, de l'Université Cornell, qui a bien voulu accepter de diriger mon travail pendant les deux années que je vais maintenant passer dans son laboratoire.

TABLE DES MATIERES

	Page
<u>PREMIERE PARTIE</u> : Interaction entre molécules conjuguées	
Application à la dimérisation des énones	
Introduction de la première partie.....	2
Chapitre I : LES LOIS DE WOODWARD - HOFFMANN.....	4
I. Lois de Woodward Hoffmann.....	5
1.1. Réactions concertées.....	5
1.2. Théorème de Woodward-Hoffmann.....	6
1.3. Conditions d'application.....	8
II. Photoisomérisation des cyclohexénones et des cyclohexadiénones	10
Bibliographie du Chapitre I	17
Chapitre II : REACTIONS THERMIQUES	19
I. Interaction entre deux molécules dans leur état fondamental	22
1.1. Description SCF des systèmes interagissants ..	22
1.2. Energie d'interaction entre deux molécules....	28
II. Dimérisation Diels-Alder de l'acroléine	34
2.1. Mécanisme de la réaction de Diels-Alder	34
2.2. Etude de la dimérisation thermique de l'acroléine	36
Appendice A : méthode de perturbation de Feenberg..	41
Appendice B : Opérateurs intermoléculaires de Coulomb et d'échange	43
Bibliographie du chapitre II	44

Chapitre III : REACTIONS PHOTOCHEMIQUES	46
I. Interaction molécule "fondamentale" -molécule excitée.....	49
1.1. Interaction de configuration entre les états intermoléculaires	49
1.2. Energie d'interaction	53
II. Photodimérisation des énones et des diénones cy- cliques	57
2.1. Vue d'ensemble sur les études expérimentales	57
2.1.1. Enones cycliques	57
2.1.2. Diénones stéroïdales	58
2.2. Etude théorique de la photodimérisation des énones stéroïdales	61
Appendice A : Interaction de configuration, cas (1)	71
Appendice B : Termes croisés	73
Bibliographie du chapitre II	74
Conclusion de la première partie	75

DEUXIEME PARTIE : Morphologie des états excités de l'éthylène et de l'acroléine
Application à la photochimie des énones.

Introduction de la seconde partie	78
---	----

<u>Chapitre IV</u> : LES SYSTEMES DE FERMIONS DANS LE FORMALISME HARTREE- FOCK	82
I. Equation de Hartree-Fock	82
II. Méthodes Hartree-Fock	86
2.1. "Unrestricted Hartree-Fock method"	86
2.2. "Restricted Hartree-Fock method"	88
III. Méthodes Hartree-Fock généralisées	90
3.1. Formalisme de Roothaan	90
3.2. Formalisme de Löwdin : opérateurs de projection	92
Bibliographie du chapitre IV	97

Chapitre V : MORPHOLOGIE DES ETATS EXCITES DE L'ACROLEINE.....	98
I. Ethylène : problème à quatre électrons	99
II. Acroléine	106
2.1. Méthode Hartree-Fock "ab initio"	106
2.2. Evolution des états excités lors du twist du groupement CH ₂	107
2.3. Evolution des triplets lors de la relaxation des liaisons	112
Bibliographie du chapitre V	120
Chapitre VI : PHOTOCIMIE DES ENONES CYCLIQUES	122
I. Photoannélation	124
1.1. Irradiation directe de l'énone	124
1.2. Photosensibilisation	126
II. Abstraction d'hydrogène	131
2.1. Observations expérimentales	131
2.2. Modèle proposé	132
Conclusion de la seconde partie	135
Bibliographie du chapitre VI	136



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550207_0009

PREMIERE PARTIE

Interaction entre molécules conjuguées.

Application à la dimérisation des énonos.

Le mécanisme d'une réaction chimique, et partant son "profil énergétique" (Figure 11), dépend (abstraction faite des effets de milieu) de trois types de facteurs : électrostatiques, "d'orbitales" ¹, stériques.

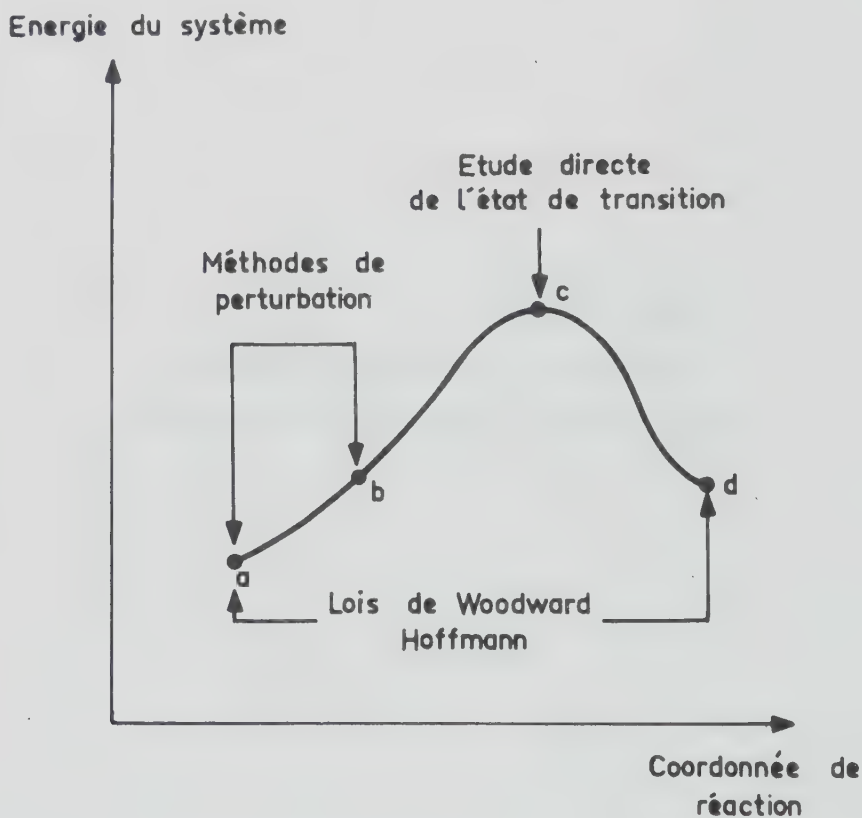


Figure 11. Méthodes d'étude du "profil énergétique" de la réaction $a \rightarrow d$.

Lorsque les facteurs électrostatiques et stériques sont de peu d'importance la réaction est gouvernée par les facteurs "d'orbitales" qui, considérés sous l'angle des propriétés de symétrie, (ou plus généralement sous celui du caractère "liant"), sont codifiés par les lois de Woodward-Hoffmann (1ère partie - chapitre I). Ces lois relient (corrèlent) les orbitales moléculaires des produits de départ (a) et des produits d'arrivée (d). Les facteurs d'orbitales peuvent être traités sous l'aspect plus mathématique, du recouvrement de ces orbitales dans, par exemple, la théorie des perturbations. Cette méthode qui peut ou non (formalismes SCF ou Hückel) tenir compte des facteurs électrostatiques

permet de suivre l'évolution énergétique entre les points a et b (1ère partie - Chapitres II et III).

L'étude des facteurs stériques, qui constituerait une sorte d'"analyse conformationnelle théorique" requiert nombre de renseignements sur les mouvements internes des molécules (twist, bending, relaxation). Cette étude n'est à l'heure actuelle qu'ébauchée ; quelques uns de ses aspects (jonction "trans" des cycles) seront cependant développés ici (2e partie. Chapitres II et III).

CHAPITRE I - LES LOIS DE WOODWARD - HOFFMANN

L'étude qui suit s'inspire notablement de l'ouvrage "Les Règles de Woodward-Hoffmann" de Monsieur NGUYEN TRONG ANH qui a eu la grande gentillesse de me prêter son manuscrit personnel. Qu'il me soit permis non seulement de l'en remercier mais de lui exprimer mon admiration pour un travail dont la clarté ne cède en rien à la richesse.

Les cycloadditions qui font l'objet de cette étude mais aussi les réactions électrocycliques et sigmatropiques sont caractérisées par, premièrement, des états de transition cycliques et, deuxièmement une stéréochimie qui ne dépend que du nombre total d'électrons mis en jeu. Ces ensembles de réactions ont été appelés "réactions péri-cycliques" ² et divers auteurs ont proposé indépendamment des règles de sélection pour ces réactions.

a) Dewar ³ et Zimmerman ⁴, partant d'une idée d'Evans ⁵, adoptent les annulènes comme état de transition à énergie d'activation faible et énoncent les règles selon lesquelles : "une réaction péri-cyclique thermique sera permise si son état de transition est aromatique" et "une réaction péri-cyclique photochimique se fait par l'intermédiaire d'états de transition antiaromatiques excités". (Un annulène est appelé aromatique, non aromatique, antiaromatique suivant qu'il est plus, également ou moins stable que la chaîne ouverte correspondante).

b) Fukui et Fujimoto ⁶ démontrent que, pour une chaîne à $2m$ électrons, sont favorisés, d'une part le cycle transitoire de type Hückel (les orbitales atomiques se recouvrent alors en phase et toutes les intégrales de résonance β sont négatives) pour m impair, d'autre part le cycle de type Möbius (recouvrement déphasé de proche en proche aboutissant à une valeur de β positive) pour m pair.

c) Les idées de base et la formulation des règles de sélection de Woodward-Hoffmann seront maintenant exposées d'abord parce qu'elles dépassent en finesse d'analyse les travaux parallèles précités, ensuite parce que leur aspect qualitatif sera complété par les traitements quantitatifs perturbationnels des chapitres II et III ; leur application aux photoisomérisations des énones stéroïdales sera le premier des divers aspects de la chimie des énones qui seront développés dans cette thèse.

I - LOIS DE WOODWARD - HOFFMANN

1.1. Réactions "concertées"

Les orbitales moléculaires d'une molécule stable se divisent en deux groupes : un ensemble d'orbitales "liantes" doublement occupées et un ensemble d'orbitales "antiliantes" vides. (Il faut d'ailleurs préciser que les orbitales habituellement appelées "non liantes" des hétéroatomes sont en fait "liantes"). La séparation énergétique entre les 2 ensembles varie de 40 kcal/mole (systèmes aromatiques vastes) à 250 kcal/mole (systèmes saturés). Le trajet réactionnel : $A + B \rightarrow C$ peut alors être envisagé sous deux aspects ⁷ :

a) un aspect "non concerté" où la réaction passe par un intermédiaire diradicalaire caractérisé par 2 orbitales "non liantes", quasi dégénérées, et provenant l'une d'une orbitale "liante", l'autre d'une orbitale "antiliante" de A ou B. Deux électrons liants deviennent donc non-liants et le processus est endothermique.

b) un aspect "concerté" dans lequel les orbitales moléculaires liantes occupées des réactants A et B se transforment, sans cesser d'être liantes, en les orbitales moléculaires liantes occupées du produit C. Dans ce cas le processus ne requiert qu'une faible énergie d'activation et est dit "permis par la symétrie" ("symmetry-allowed").

Pour étudier la possibilité d'un tel processus concerté, il suffit de partir des orbitales moléculaires des réactants (ou des produits), de leur permettre d'interagir et de suivre leur évolution

- . quand des éléments de symétrie adéquats sont présents (de tels éléments doivent bissecter les liaisons qui se constituent ou se rompent) ce programme est facilement réalisé par la construction des diagrammes de corrélation (Woodward - Hoffmann).
- . quand les symétries n'existent pas, les méthodes quantiques (calculs de perturbation) permettent de suivre les niveaux. Il s'avère cependant que les lois de Woodward - Hoffmann restent valables (tant, du moins, qu'une trop grande asymétrie n'est pas atteinte), traduisant le fait que, plus qu'une symétrie globale, c'est la symétrie locale qui joue le rôle prépondérant.

Dans le cas le plus facile à analyser, celui des réactions électrocycliques concertées (les cycloadditions seront étudiées dans les chapitres II et III) il apparaît que la plus haute orbitale occupée a une influence déterminante : sa

tendance à la stabilisation (ou à la destabilisation) engendre un cours ultérieur de réaction favorable (ou défavorable). Cette orbitale est en quelque sorte "la couche de valence" de la molécule et son importance a été soulignée par les travaux de Fukui ⁸ qui la nomme "orbitale frontière". Qui plus est, la tendance à la stabilisation intervient quand cette orbitale frontière crée à ses extrémités des interactions liantes. Ce sont donc les propriétés nodales de la plus haute orbitale occupée qui sont fondamentales : la symétrie n'est que le moyen le plus rapide pour obtenir le signe relatif des orbitales atomiques en interaction aux extrémités.

1.2. Théorème de Woodward - Hoffmann

Dans les formulations de Dewar, Zimmerman et Fukui ^{3 4 6} deux types de facteurs devaient être pris en considération : électroniques (nombre d'électrons) et géométriques (nature des cycles transitoires). Il en est de même ici.

- a) les électrons intervenant dans la réaction péricyclique sont d'abord arbitrairement scindés en groupes de $(4q + 2)$ ou de $(4r)$ électrons et sont affectés à des éléments du type π, σ (liaisons classiques) ou ω (orbitale atomique unique). Il y a en général diverses décompositions possibles qui s'avèrent équivalentes. Il faut de surcroît remarquer que le groupement des électrons par paires (ω^2 ou π^2 par exemple) peut éventuellement demander une polarisation arbitraire des liaisons.
- b) les géométries d'attaque des groupes d'électrons (dès qu'une hypothèse sur l'état de transition est faite) sont séparées en "suprafaciales" et "antarafaciales". Par définition (Figure I.2)
 - . un élément π est utilisé de façon "suprafaciale" si les liaisons formées ou détruites se trouvent sur la même face du système en réaction ; il l'est de façon "antarafaciale" si les liaisons concernées sont de part et d'autre du squelette σ .
 - . un élément σ est utilisé de façon "suprafaciale" s'il y a ou rétention, ou inversion de configuration aux deux extrémités. S'il y a inversion à l'une et rétention à l'autre, il est utilisé de manière "antara".
 - . enfin un élément ω est suprafacial (antarafacial) si les 2 liaisons avec ses voisins se font par le même lobe (par les 2 lobes).

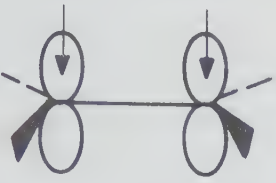
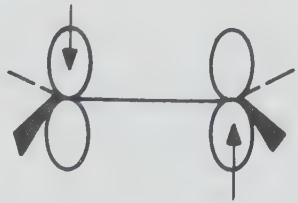
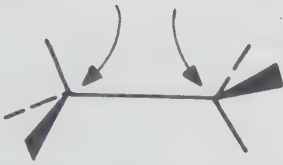
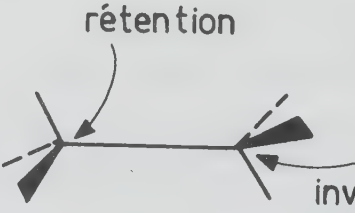
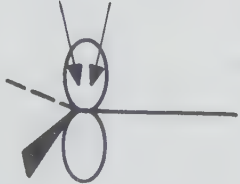
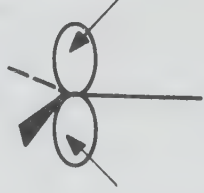
 π	 π
 double rétention  double inversion σ	 rétention inversion σ
 ω	 ω
attaque "suprafaciale "	attaque "antarafaciale "

Figure I2 - Géométries d'attaque suprafaciales et antarafaciales.

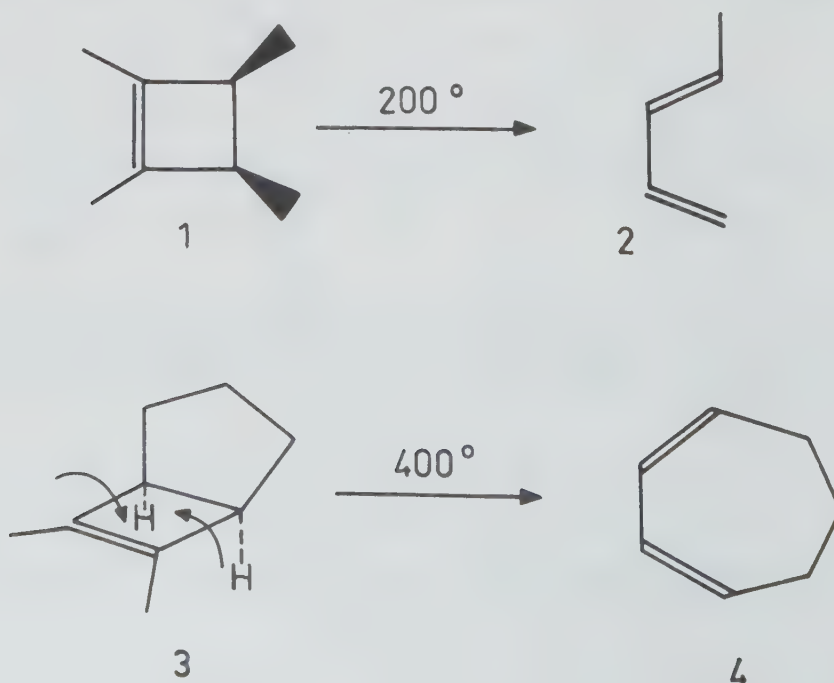
Les éléments réactionnels étant ainsi définis, la règle de Woodward-Hoffmann s'énonce ² :

"Une réaction péricyclique est thermiquement permise si le nombre total d'éléments $(4q+2)$, utilisés de façon suprafaciale, et d'éléments $(4r)$, utilisés de façon antarafaciale, est impair".

Pratiquement les deux classifications (électronique, géométrique) étant effectuées, on obtient quatre types d'éléments : $(4q+2)_s$, $(4q+2)_a$, $(4r)_s$, $(4r)_a$. On extrait les éléments utiles : $(4q+2)_s$ et $(4r)_a$. Si leur total est impair la réaction est thermiquement permise. Ainsi la seule réaction $[2+2]$ thermique est $[2s+2a]$, les réactions $[2a+2a]$ et $[2s+2s]$ étant alors photochimiquement permises. Une réaction de Diels-Alder $[4+2]$ thermique sera $[4s+2s]$ ou $[4a+2a]$; photochimique, elle sera par contre $[4s+2a]$ ou $[4a+2s]$. On retrouve sans difficulté les premières règles de Woodward-Hoffmann ⁹.

1.3. Conditions d'application

Les règles de Woodward-Hoffmann ne s'appliquent rigoureusement que dans le cas où les facteurs électrostatiques et stériques sont négligeables devant les facteurs "d'orbitales". Aussi le cis-tétraméthyl 1.2.3.4 cyclobutène 3 (1) s'ouvre à 200° par un processus corotatoire permis. Le diméthyl 6.7. bicyclo-3.2.0-heptène 6 (3) ne s'ouvre que lentement à 400° suivant un processus "interdit" disrotatoire, ceci parce que l'ouverture corotatoire théoriquement permise introduirait une liaison trans dans le cycle heptagonal (4) ¹⁰.



Ces règles concernent uniquement les réactions concertées ce qui, dans le cas des cycloadditions signifie que les processus de fermeture de deux nouvelles liaisons se recouvrent dans le temps (une fermeture simultanée est concertée ; est aussi concerté le mécanisme dans lequel s'achève la fermeture d'une liaison pendant que débute celle de l'autre). "Concertée" ne signifie pas non plus synchrone et les deux liaisons peuvent se fermer à des vitesses différentes. Ces règles ne s'appliquent donc pas aux réactions comprenant plusieurs étapes qui procèdent via des intermédiaires dipolaires ou diradicalaires contenant une seule liaison nouvellement et entièrement formée ^{9b}. En définitive, ces règles ne lèvent pas toujours le voile sur le mécanisme intime de la réaction. Une réaction concertée "permise" n'est pas obligatoire, un autre mécanisme, diradicalaire cette fois, ne peut être exclu. Mais réciproquement une réaction "interdite" procède via un mécanisme à plusieurs étapes.

Une réaction photochimique concertée doit avoir lieu dans un état singulet puisque l'état triplet requiert déjà l'étape d'inversion de spin. Il n'en résulte cependant pas obligatoirement que les réactions triplet ne puissent "obéir" aux règles de Woodward-Hoffmann. La réaction peut être mise sur ses rails par les interactions électrostatiques et les recouvrements d'orbitales antagonistes, la molécule excitée étant dans l'état triplet ; il y aurait ensuite "intersystem crossing" vers l'ensemble singulet fondamental dans lequel la réaction se poursuit et s'achève de manière concertée ^{11 12 13}.

Il existe d'ailleurs deux autres particularités inhérentes aux réactions photochimiques ¹⁴, particularités pouvant interdire des réactions "permises" (4q électrons) et permettre des réactions à 4q+2 électrons.

a) lorsque la chaîne courte est excitée la conversion interne vers la chaîne longue, quelquefois pour les singulets et toujours pour les triplets, requiert un recouvrement des orbitales du donneur et de l'accepteur, ce même recouvrement provoquant la cycloaddition. L'excitation peut donc, dans certains cas, être conservée assez longtemps dans la chaîne courte pour que la réaction soit bien avancée avant que ne se produise la conversion interne vers la chaîne à plus faible énergie d'excitation. Le raisonnement général portant sur cette dernière, les conclusions peuvent alors s'inverser.

b) lorsque l'orbitale de départ et celle d'arrivée de l'électron excité interagissent simultanément avec deux orbitales quasi-dégénérées de l'autre molécule. (Ce point sera précisé dans le chapitre III). C'est le cas de certaines photodimérisations de la tropone ¹⁴.

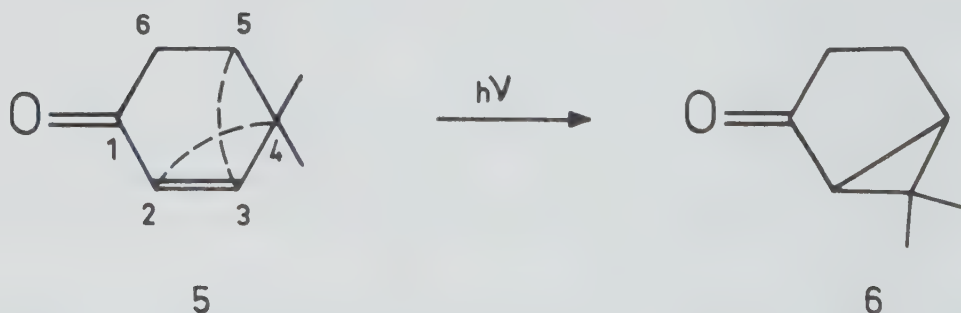
II - PHOTOISOMERISATION DES CYCLOHEXENONES ET DES CYCLOHEXADIENONES

Les réactions de photoisomérisation (celles qui sont étudiées ici ne sont en définitive que des cycloadditions) mettent en lumière les rapports qui existent entre les facteurs stériques et les facteurs d'orbitale, mais aussi entre mécanismes concertés et radicalaires.

- . il apparaît en effet que des réactions "permises" dans l'optique Woodward-Hoffmann sont souvent interdites par des facteurs stériques qui donc, loin d'être négligeables, s'avèrent "incorrupibles" : le plus net d'entre eux étant l'impossibilité de la greffe trans d'un cycle à trois chaînons sur un autre cycle (ici pentagonal).
- . les résultats expérimentaux actuellement disponibles ne permettent pas, en général, de lever l'ambiguïté mécanistique entre un mécanisme concerté et un mécanisme par étapes soumis à certaines contraintes stéréochimiques. Ils permettent cependant de sélectionner des réactions pouvant lever le doute actuel. Ces études sont en cours de réalisation ¹⁵ note 114.

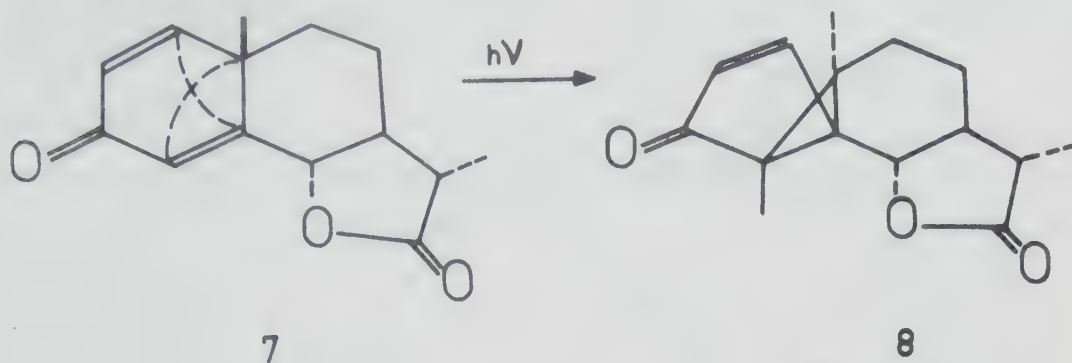
Deux types de cycloadditions se dégagent dans ce domaine extrêmement riche ¹⁶ ¹⁷. Les opinions sont partagées quant à la nature du triplet réagissant ($n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$). Les rendements quantiques sont très variables ¹⁸. Des mécanismes en plusieurs étapes, basés sur des mesures physiques ¹⁹, ont été proposés mais on peut aussi imaginer des mécanismes concertés qui, hormis leur grand intérêt pédagogique, sont loin d'être exclus.

a) La première classe (A) a pour type la réaction :

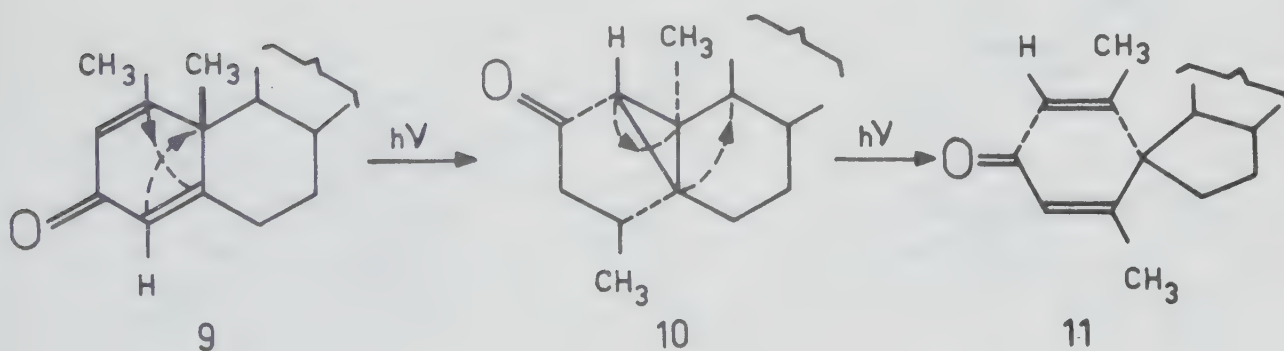


C'est une cycloaddition $[\sigma^2 + \pi^2]$ photochimique qui, concertée, ne peut être que $[\sigma_s^2 + \pi_s^2]$ ou $[\sigma_a^2 + \pi_a^2]$. La première éventualité est exclue, elle conduit à la fusion trans de cycles à trois et cinq chaînons. La deuxième éventualité amène une addition antarafaciale sur la double liaison 2.3 et une inversion de configuration sur

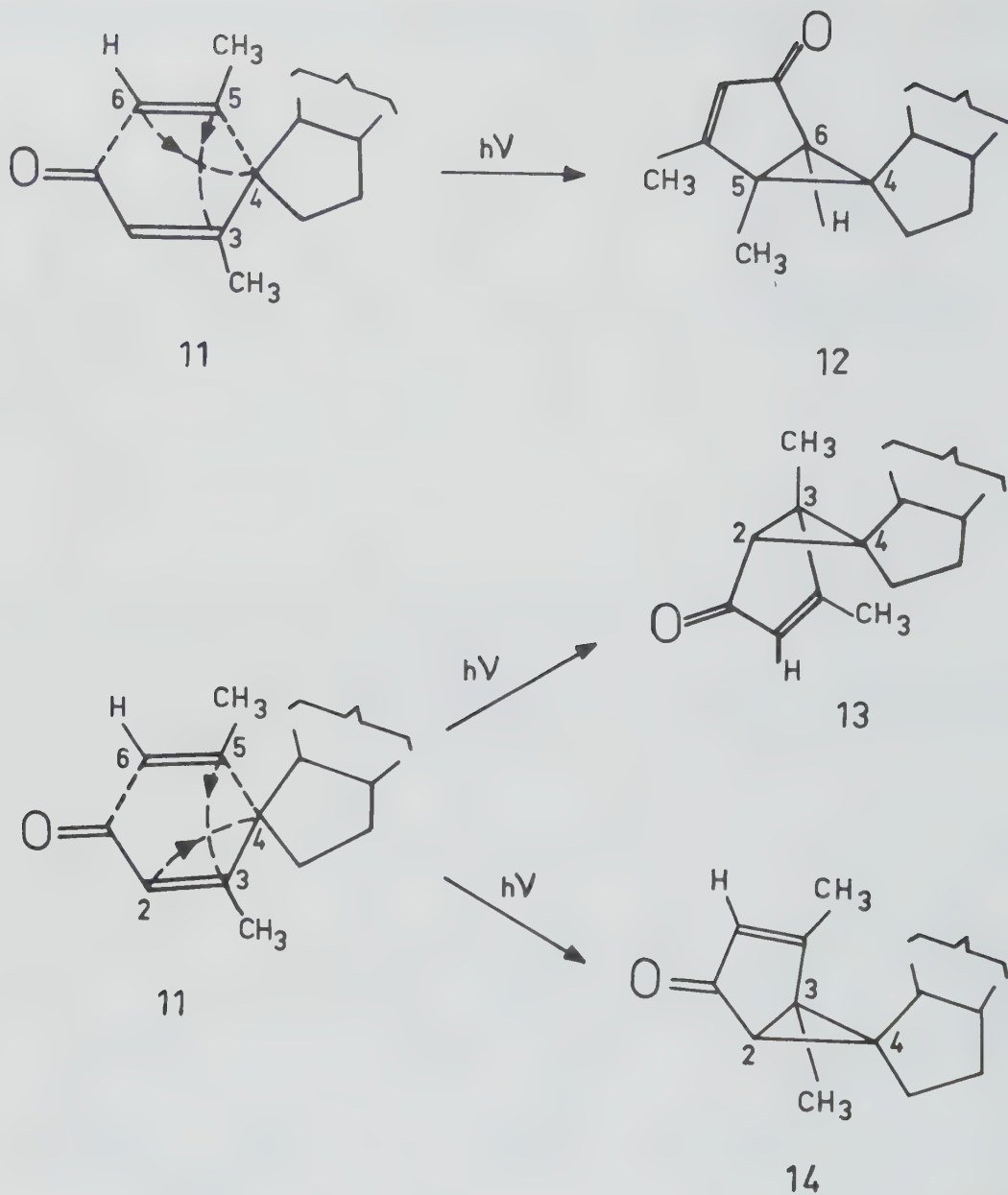
le carbone 4. L'exemple le plus classique en est la conversion de la santonine (7) en luminosantonine (8) ²⁰. (Les lignes pointillées doivent toujours joindre deux lobes se recouvrant effectivement au cours de la réaction).



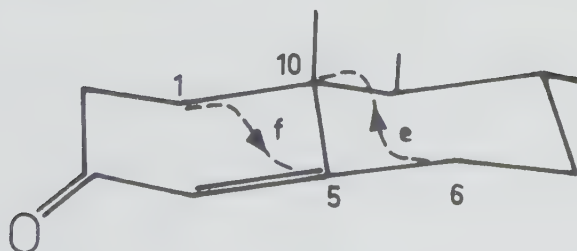
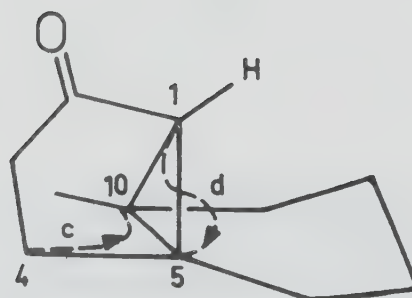
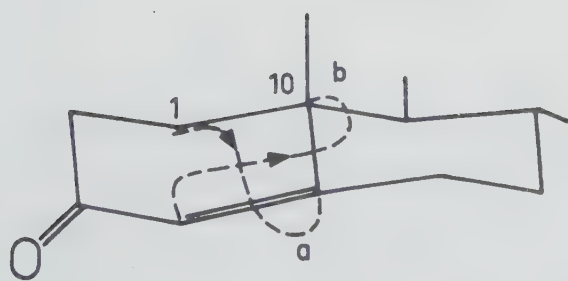
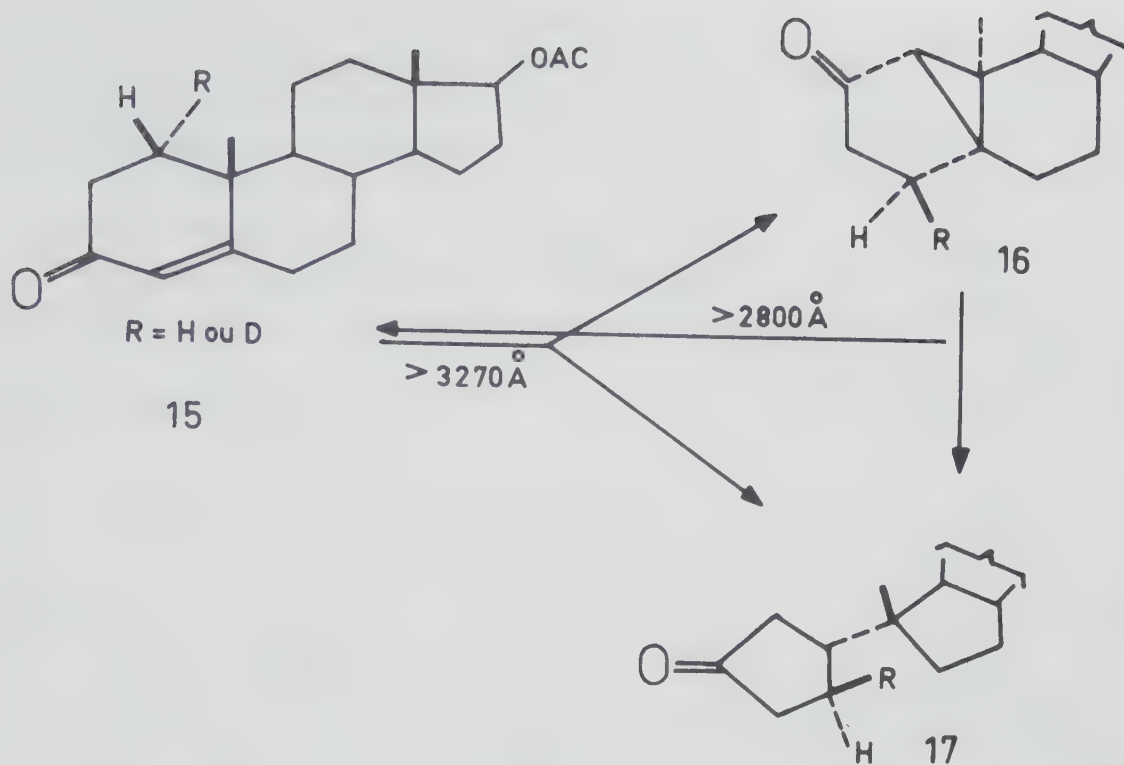
La photochimie de l'acétate de 1-déhydrotestostérone (et de ses dérivés méthylés) débute par la transformation de la 2.5 cyclohexadiénone (9) via une bicyclo-[3.1.0].héxénone (10) en une nouvelle cyclohexadiénone (11).



Cette dernière donne trois des quatre produits prévus par les mécanismes concertés $[\pi_a^2 + \sigma_a^2]$ impliquant l'inversion du carbone C_4 . Aucun des produits qui pourraient résulter de processus "interdits par la symétrie" ou de processus à plusieurs étapes n'a été détecté.



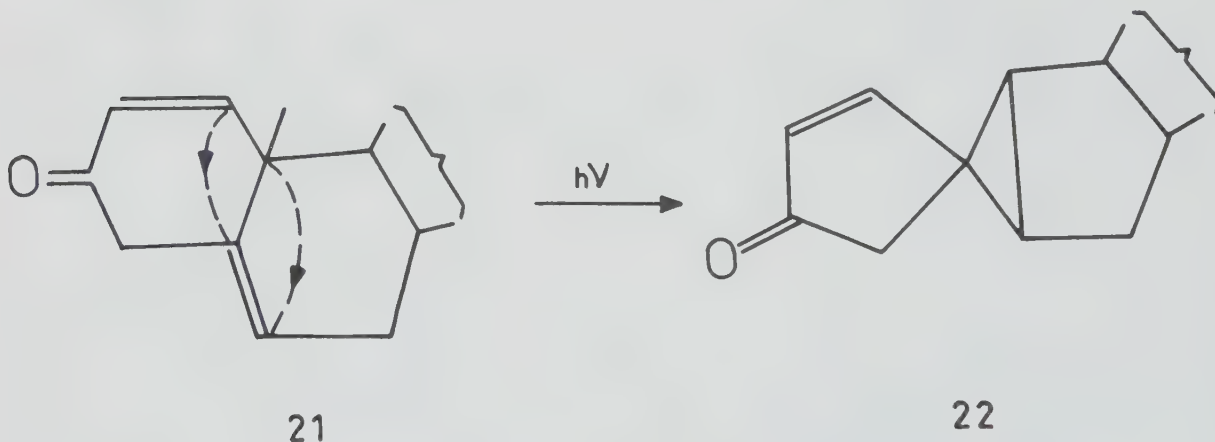
Il ne faut pas cependant oublier que des mécanismes en plusieurs étapes (dont certaines d'ailleurs sont des déplacements sigmatropiques concertés) ont été élaborés par Zimmerman ¹⁹. Les deux modes d'évolution restent possibles ayant les mêmes conséquences stéréochimiques. Cette ambiguïté pourrait d'ailleurs être bientôt levée comme l'annoncent les travaux de Schaffner ²¹ sur les isomérisations photochimiques de l'acétyl-testostérone (15), (16) et (17).



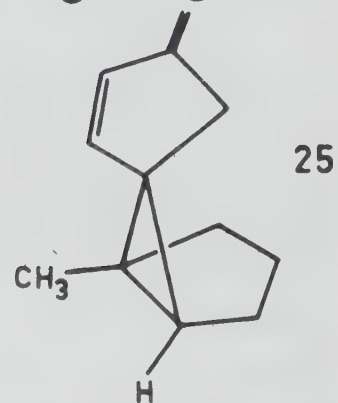
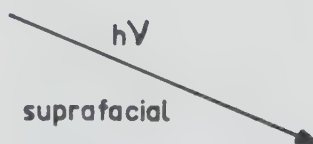
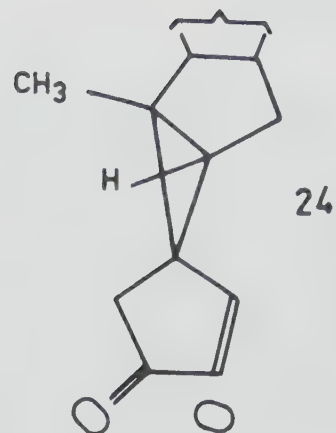
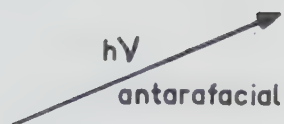
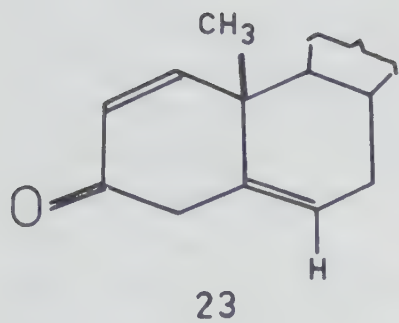
(16) est obtenu par une addition $[\sigma_a^2 + \pi_a^2]$ schématisée par les interactions (a+b) en (18) provoquant l'inversion de configuration en C_{10} . La réaction inverse est schématisée par les interactions (c+d) en (19). Le composé (17) est, lui, obtenu par une addition $[\sigma_a^2 + \sigma_a^2]$ avec inversion de configuration en C_{10} : interactions (e+f) en (20).

Le point important ¹⁵ dans le mécanisme (15) (dessiné en (18)) $\rightarrow$ (16) est que l'isomérisation se fait avec rétention en C_1 et inversion en C_{10} . Si cette dernière est forcée par la situation stérique la rétention en C_1 ne l'est pas, ce qui excluerait donc toute fragmentation radicalaire de la liaison C_1C_{10} .

b) La seconde classe B de réactions a pour type :



La contrainte stérique (fusion trans des cycles à trois et cinq chaînons) ne joue plus ici et les deux chemins $[\sigma_s^2 + \pi_s^2]$ et $[\sigma_a^2 + \pi_a^2]$ s'avèrent possibles. C'est ainsi que les deux produits possibles sont bien obtenus dans la réaction suivante²² issue de (23): (24) de manière antarafaciale et (25) de manière suprafaciale. Ici aussi, cependant, on ne peut encore trancher entre un mécanisme concerté d'une part et un mécanisme en plusieurs étapes qui éviterait les jonctions trans d'autre part.



CONCLUSION

Le succès des règles de Woodward-Hoffmann réside évidemment en une facilité d'application ignorant l'Equation. L'Equation, la méthode de Hückel étendue ²³ ou la théorie des orbitales intermoléculaires ²⁴, les a cependant justifiées. Les domaines où l'application des méthodes à squelette Hückel est dangereuse seront, pour les lois, des domaines d'application prudente (sans qu'elles y soient d'ailleurs tenues en échec). Il faudra se montrer précautionneux avec les polyènes non alternants, avec ceux contenant des hétéroatomes ou des liaisons doubles localisées ²⁵ et a fortiori quand on n'a plus affaire à des polyènes ou que l'état de la molécule doit être représenté par une interaction de plusieurs configurations.

Ces limitations purement "techniques" étant posées, il faut bien voir qu'un processus "interdit" est beaucoup plus énergétique qu'un processus "permis"; théoriquement ²⁶ et expérimentalement ²⁷ il a été montré qu'il faut 10 kcal/mole pour violer les lois de Woodward-Hoffmann. Une différence d'énergie d'activation moitié moindre suffit pour qu'il se forme 99% du produit privilégié. Dès que le mode de fixation est posé la réaction concertée permise est stéréospécifique, possible mais non obligatoire. Mais réciproquement, et c'est dans ce sens que se font les interprétations des résultats expérimentaux, une réaction spécifique (formation d'un stéréoisomère unique) n'est pas obligatoirement concertée ; la stéréospécificité pouvant résulter de contraintes stériques. Plus encore, une réaction stéréosélective (un stéréoisomère prépondérant) peut être concertée, deux mécanismes concertés (correspondant à des modes de fixation différents) conduisant aux deux produits différents.

Si donc, en définitive, peu de réactions (à l'heure actuelle du moins, car elles n'ont pas été faites dans ce but) sont des preuves de la validité des règles de sélection, il existe une vérification globale : les réactions permises sont faciles tandis que les réactions interdites se font dans des conditions assez "douloureuses" pour que l'on sorte du domaine légal d'application des règles. On peut alors, comme Woodward et Hoffmann, conclure: "Violations, there are none !".

BIBLIOGRAPHIE DE LA 1ère PARTIE

- 1 Wiberg, J. Am.Chem.Soc. 90, 5324 (1968)
- 2 R.B. Woodward, Conférence donnée au "Symposium on Orbital Symmetry Correlations
in Organic Chemistry" Janvier 1969, Cambridge (G.B.)
- 3 a) M.J.S. Dewar, Tetrahedron Suppl. 8, Part I, 75 (1966)
b) "Aromaticity", Chem.Soc. Special Publ. n° 21, 177 (1965)
- 4 a) H.E. Zimmerman, J.Am.Chem.Soc. 88, 1564 (1966)
b) H.E. Zimmerman, D.S. Grumrine, *ibid.* 90, 5613 (1968)
c) H.E. Zimmerman et P.S. Mariano, *ibid.* 91, 1722 (1969)
d) H.E. Zimmerman, Angew. Chem. Intern. Ed. 8, 1, (1969)
- 5 M.G. Evans, Trans Faraday Soc. 35, 824 (1939)
- 6 K. Fukui et H. Fujimoto, Bull. Chem.Soc. Japan, 40, 2018 (1968)
- 7 R. Hoffmann et R.B. Woodward, Acc. Chem.Research, 1, 17 (1968)
- 8 a) K. Fukui, T. Yonezawa et H. Shingu, J.Chem.Phys. 20, 722 (1952)
b) K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata et H. Shingu, *ibid.* 22, 1433 (1954)
- 9 a) R.B. Woodward et R. Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 87, 395 (1965)
b) R. Hoffmann et R.B. Woodward, *ibid.* 87, 2046 (1965)
c) R.B. Woodward et R. Hoffmann, *ibid.* 87, 2511 (1965)
- 10 a) R. Criegee et H. Furrer, Chem. Ber. 97, 2949 (1964)
b) R. Criegee, D. Seebach, R.E. Winter, B. Borretzen et H.A. Brune, *ibid.* 98, 2339 (1965)
c) R. Criegee et K. Noll, Annalen, 627, 1 (1959)
- 11 P. de Mayo, J.P. Pete et M. Tchir, Can. J.Chem. 46, 2535 (1968)
- 12 D. Bryce-Smith, Chem.Comm. 806 (1969)
- 13 A. Devaquet et L. Salem, J.Am.Chem.Soc. 91, 3798, (1969) note (29)
- 14 L. Salem, J. Am.Chem.Soc. 90, 553 (1968)
- 15 R.B. Woodward et R. Hoffmann, Angew.Chem.Intern.Ed., 8, 781 (1969)
- 16 K. Schaffner, Advances in Photochemistry, 4. 81 (1966)
- 17 P.J. Kropp, Organic Photochemistry, 1.1 (1967)
- 18 a) H.E. Zimmerman, Advances in Photochemistry, 1. 183 (1963)
b) O.L. Chapman, *ibid.* 1. 323 (1963)
- 19 a) H.E. Zimmerman et D.I. Schuster, J.Am.Chem.Soc. 83, 4486 (1961), 84, 4527 (1962)
b) H.E. Zimmerman, Tetrahedron 19, Supplément 2, 393 (1963)
- 20 a) D.H.R. Barton, P. de Mayo et M. Shafiq, J. Chem. Soc. (1958), 140.
b) D. Arigoni, M. Bosshard, H. Bruderer, G. Büchi, O. Jeger and L.J. Krebaum, Helv.
Chim. Acta 40, 1732 (1957)
- 21 D. Bellus, D.R. Kearns, et K. Schaffner, Helv. Chim. Acta, 52, 971 (1969)

- ²² a) B. Nann, H. Wehrli, K. Schaffner et O. Jeger, *Helv.Chim.Acta*, 49, 1680 (1965)
b) B. Nann, D. Gravel, R. Schorta, H. Wehrli, K. Schaffner et O. Jeger, *ibid*, 46,
2473 (1963)
- ²³ R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39, 1397 (1963)
- ²⁴ L. Salem, *J. Am. Chem.Soc.*, 90, 543 (1968)
- ²⁵ M. J.S. Dewar, *Rev.Mod.Phys.*, 35, 586 (1963)
- ²⁶ a) J.I. Brauman et D.M. Golden, *J.Am.Chem.Soc.* 90, 1920 (1968)
b) E.C. Lipton, Jr., *Tetrahedron Letters*, 4209 (1968)
- ²⁷ a) G.A. Doorakian et H.H. Friedman, *J.Am.Chem.Soc.*, 90, 5310, 6896 (1968)
b) A. Dahmen et R. Huisgen, *Tetrahedron Letters*, 1465 (1969)

CHAPITRE II : REACTIONS THERMIQUES

INTRODUCTION

Aux "grandes distances" r_{AB} , "grandes" au sens où les nuages électroniques des deux molécules A et B ne se recouvrent pas d'une manière appréciable, les forces qui lient A et B sont attractives et varient en fonction inverse de certaines puissances de r_{AB} . Elles ont été décrites dans les deux formalismes de London.

- a) dans le premier ¹ les charges électriques sont développées en multipôles $p^{(i)}$ d'ordre i et l'interaction totale est obtenue comme somme des interactions entre les divers multipôles :

$$E = \sum_{i,j=0}^{\infty} \left(\text{grad}^{i+j} \frac{1}{r} \right)_{r=r_{AB}} \cdot \frac{p_A^{(i)} \cdot p_B^{(j)}}{i! \cdot j!} \quad (1)$$

Pris séparément $\text{grad}^{i+j} \frac{1}{r}$ et $p_A^{(i)} \cdot p_B^{(j)}$ sont des tenseurs d'ordre $i+j$ et leur produit est un scalaire. Un tel développement sera-t-il convergent? Si les molécules peuvent être complètement inscrites chacune dans une sphère de rayon a la convergence sera assurée lorsque le rapport $(a_A + a_B)/r_{AB}$ est petit devant l'unité. Une telle condition apparaît irréalisable (Figure II 1a) dans l'étude des interactions de molécules planes ou linéaires dans des cristaux et de l'empilement des bases dans les acides nucléiques ².

- b) Cette difficulté est résolue dans le second formalisme ³ ; la distribution de charges y est "découpée" en segments, la charge de chaque segment étant concentrée en un point ou développée en multipôles autour de ce point ⁴, la première possibilité donnant donc le premier terme de la seconde ² :

$$E = \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i, j=0}^{\infty} \left(\text{grad}^{i_{\alpha} + j_{\beta}} \frac{1}{r} \right)_{r=r_{AB}} \cdot \frac{p_{\alpha}^{(i_{\alpha})} \cdot p_{\beta}^{(j_{\beta})}}{i_{\alpha}! \cdot j_{\beta}!} \quad (2)$$

Il est important de voir que, la sommation sur α et β étant finie, la convergence de (2) résulte de la convergence absolue du développement associé à chaque couple particulier $\alpha\beta$. Chaque segment de A peut alors être "sphériquement déconnecté" (Figure II 1b) de chaque segment de B ce qui correspond alors à une approche Pariser-Parr-Pople ⁵ (chaque segment incluant un seul atome et correspondant au diamètre de Bohr de l'atome).

Ce second formalisme a permis l'étude de quatre types importants d'interactions ⁶ :
 . forces électrostatiques classiques entre ions ou entre dipôles permanents

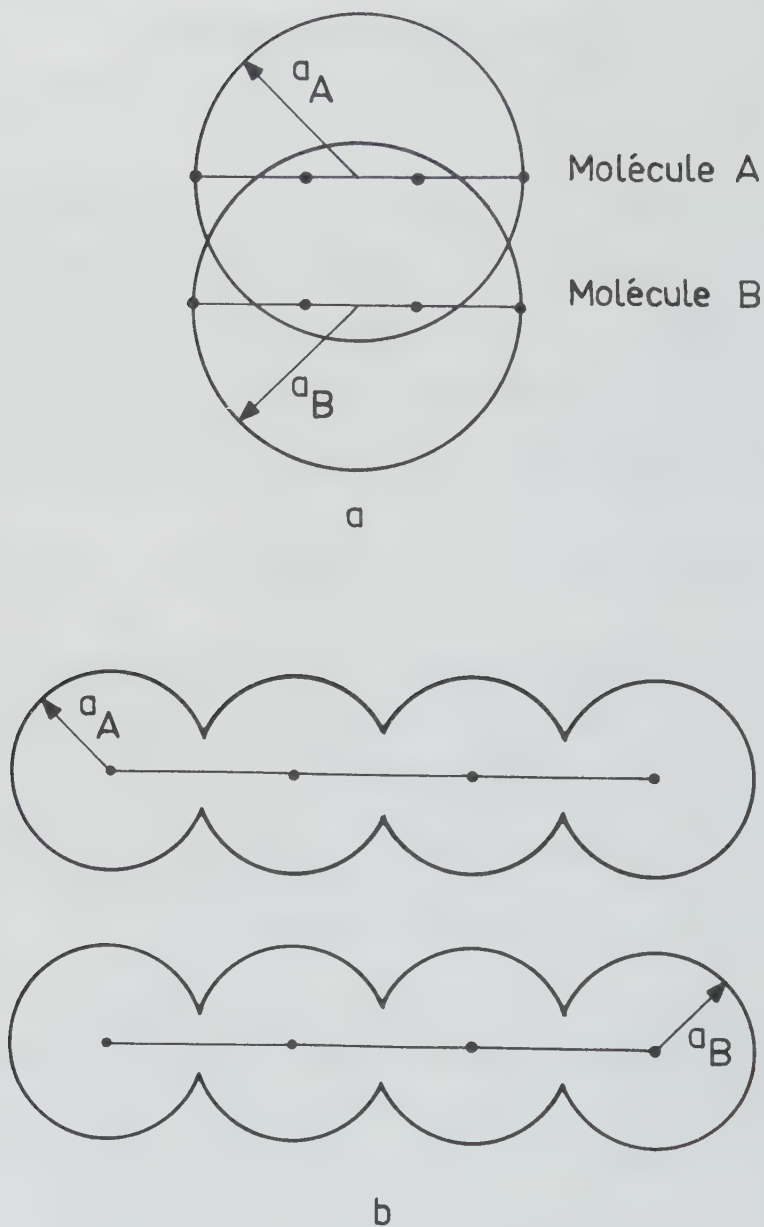


Figure II 1 : Les deux formalismes de London

- . forces induites : interaction dipôle-dipôle induit entre molécules dans leur état fondamental.
- . forces de dispersion entre une molécule non excitée et une molécule excitée.
- . forces de résonance entre deux systèmes identiques dont l'un est excité.

Lorsque la distance séparant les deux systèmes en interaction diminue les nuages

électroniques en viennent à se recouvrir, ceci permettant l'échange des électrons. Lorsque cet échange était impossible la fonction d'onde du système global pouvait être prise, à l'ordre zéro du moins, égale au produit des fonctions d'onde de A et B ⁶, chacune d'elles étant séparément antisymétrisée par rapport à l'échange intramoléculaire. La traduction mathématique de l'échange intermoléculaire est l'antisymétrisation d'un tel produit par rapport aux permutations des électrons des deux molécules. Deux voies peuvent être suivies en définitive :

- a) on peut assimiler le système composite à une molécule unique et calculer brutalement son énergie par les méthodes classiques (Hückel, SCF). La seule méthode actuellement utilisable (ne nécessitant pas des temps de calcul prohibitifs) est la méthode Hückel étendue ⁷ qui inclut les électrons σ et π (et tient compte du recouvrement des orbitales atomiques entre les deux systèmes) sans cependant permettre l'analyse de l'énergie d'interaction ni l'étude de sa variation en fonction des recouvrements atomiques. Cette méthode a été utilisée pour l'addition butadiène-éthylène ⁸, diverses réactions de Diels-Alder ⁹ et l'étude de l'excimère du benzène ¹⁰.
- b) La seconde optique consiste à utiliser les méthodes de perturbation ¹¹. Les fonctions d'onde "intermoléculaires" du système global sont développées sur la base des orbitales des systèmes séparés ; au point de vue "énergétique" les termes d'interaction sont des polynômes à deux variables, I (potentiel intermoléculaire) et S (intégrale de recouvrement) d'analyse aisée :
 - . ainsi Murrell ^{11b} sépare des termes d'échange (IS^2), de polarisation d'échange (I^2S^2) et de transfert de charge (I^2S^2).
 - . Fukui ^{11c} les répartit en énergies de Coulomb, d'échange, de polarisation et de délocalisation.

La méthode qui va maintenant être développée est, elle aussi, du type perturbatif. Les orbitales moléculaires et les énergies des réactants sont choisies comme point de départ et à partir d'elles une méthode du type b) est suivie. Le développement en I et S est mené jusqu'au niveau atomique afin de permettre l'étude de l'énergie d'interaction en fonction des recouvrements atomiques. On pourra ainsi suivre les "profils énergétiques" des réactions (du moins la partie initiale de ces profils) en fonction des divers modes de fermeture et déterminer ainsi le trajet réactionnel optimum : celui qui ayant la pente algébrique la plus faible devrait en principe conduire à l'état de transition ayant la plus faible énergie d'activation. Ce raisonnement, qui porte sur les premiers pas de la réaction peut cependant être mis en échec par un croisement ultérieur des deux profils énergétiques (Figure II2)

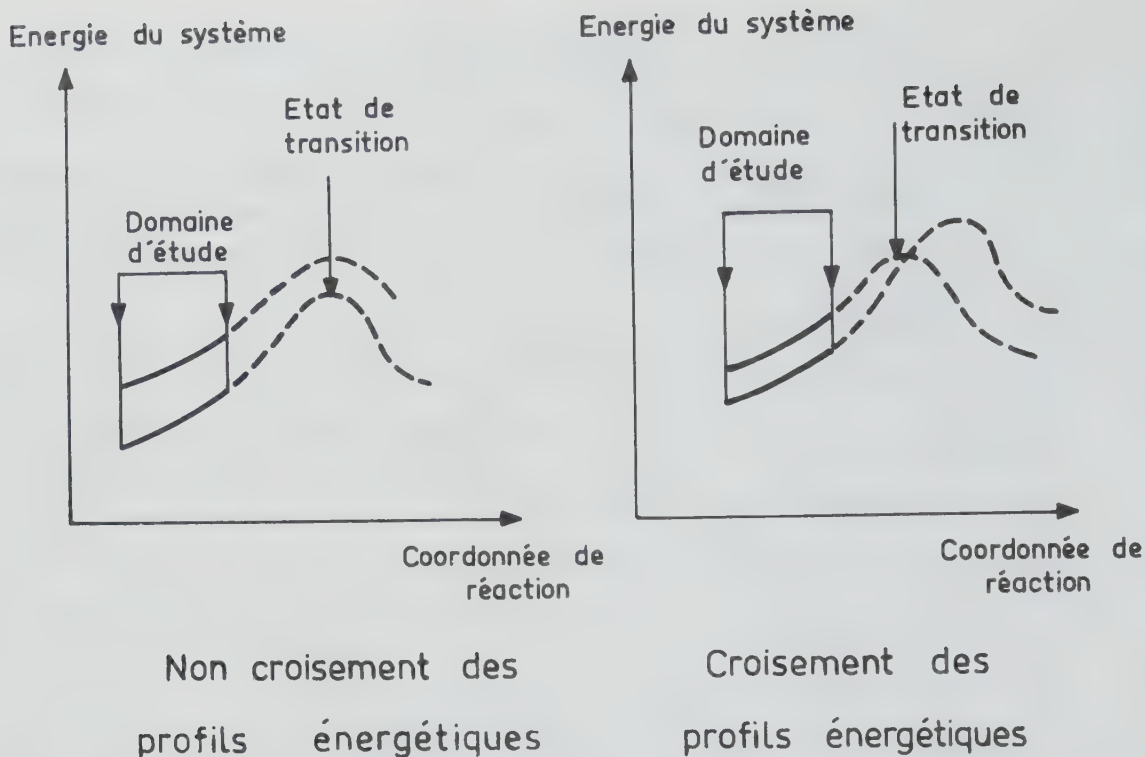


Figure II 2

I - INTERACTION ENTRE DEUX MOLECULES CONJUGUEES DANS LEUR ETAT FONDAMENTAL

1.1 - Description SCF des systèmes interagissants.

La description physique des deux molécules suppose tout d'abord que les "bandes" d'orbitales σ et π sont bien séparées. Cela n'est pas exactement le cas des petits systèmes oléfiniques (comme l'éthylène ¹²) mais une telle hypothèse de séparabilité des électrons σ et π constitue cependant une approximation raisonnable pour les systèmes conjugués plus vastes.

- les interactions initiales déterminantes mettront en jeu les électrons π qui sont les plus "mobiles" et les plus "externes", les électrons σ interdisant simplement aux molécules une approche trop "intime". La morphologie du système composite doit donc à la fois favoriser les tentatives de recouvrement d'orbitales moléculaires π , tout en se gardant de provoquer des répulsions trop violentes entre coeurs σ (donc entre liaisons CH et CC). Les molécules s'approchent dans des plans quasi-parallèles (Figure II 3). Ceci est le cas, certainement de la réaction de Diels-Alder, vraisemblablement de la plupart des cycloadditions concertées.

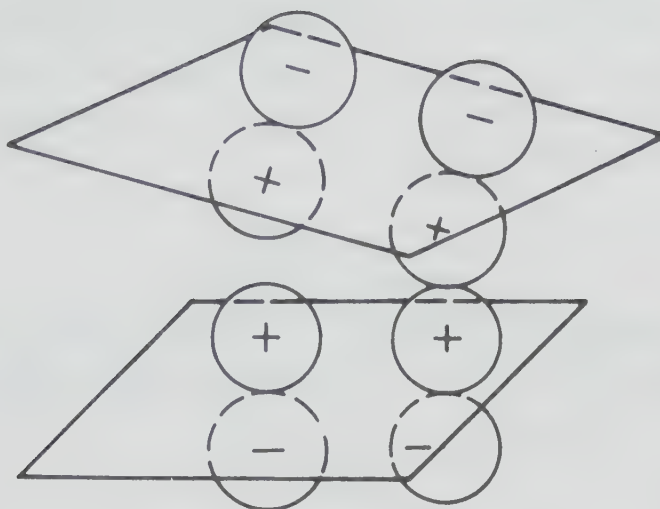


Figure II 3 - Approche de deux molécules conjuguées

- . les interactions σ interviendront à un stade ultérieur de la réaction au moment où une réorganisation (donc une réhybridation) du système s'avère nécessaire. Il existe cependant des cas où, dès les premiers stades, les électrons σ doivent être pris en considération : les réactions photochimiques impliquant l'excitation d'un électron à partir d'une orbitale σ liante ou vers une orbitale σ antiliante en sont un exemple. Quant l'étude porte sur les étapes précédant la réhybridation on peut "bloquer" l'ensemble noyau, électrons σ en une charge ponctuelle (+1), charge qui occupera désormais la position assignée à l'atome considéré. Cette approximation des charges ponctuelles, certes plutôt grossière, ne tient pas compte de l'effet dû à la déformation des orbitales π .

La description mathématique des deux molécules a pour point de départ, comme le précisait l'introduction, les orbitales moléculaires des systèmes séparés. La molécule A sera spatialement et "énergétiquement" décrite par les orbitales moléculaires ψ_j associées aux valeurs propres ϵ_j . ψ_j est fonction propre avec la valeur propre ϵ_j de l'hamiltonien d'Hartree-Fock :

$$F = t + c + 2J - K \quad (3)$$

Dans (3), t désigne l'opérateur énergie cinétique, c le champ du coeur englobant les noyaux et les électrons σ , J et K les opérateurs de Coulomb et d'échange construits sur les orbitales ψ_j ¹³. L'opérateur $2J-K$ représente le champ moyen d'origine π agissant sur un électron dans ψ_j . La molécule A' est décrite d'une manière analogue par les fonctions propres $\psi_{j'}$, de l'opérateur Hartree-Fock F' (valeurs propres $\epsilon_{j'}$).

Les orbitales intermoléculaires $\chi_i^0(\epsilon_i^0)$ sont les fonctions propres de l'hamiltonien Hartree-Fock du système composite :

$$F^0 = t + c + c' + 2J^0 - K^0 \quad (4)$$

où J^0 et K^0 sont bâtis sur les orbitales χ_i^0 . Cet opérateur peut s'exprimer de manière simple en fonction de F ou F' , et mieux encore, en fonction de $\frac{1}{2}(F+F')$ et d'un opérateur d'interaction G .

$$F^0 = F + c' + (2J^0 - 2J) - (K^0 - K) \quad (5)$$

$$F^0 = F' + c + (2J^0 - 2J') - (K^0 - K') \quad (6)$$

$$\begin{cases} F^0 = \frac{1}{2}(F+F') + G \\ G = \frac{1}{2}(c+c') + (2J^0 - J - J') - (K^0 - \frac{1}{2}K - \frac{1}{2}K') \end{cases} \quad (7)$$

. les éléments de matrice F_{jk}^0 entre orbitales moléculaires d'une même molécule (ψ_j et ψ_k de A par exemple) et $F_{jj'}^0$, entre orbitales d'origine différente (ψ_j de A et $\psi_{j'}$ de A' par exemple) sont alors donnés par :

$$F_{jk}^0 = \langle j | F^0 | k \rangle = \epsilon_k \delta_{jk} + \langle j | c' + (2J^0 - 2J) - (K^0 - K) | k \rangle \quad (8)$$

$$F_{jj'}^0 = \langle j | F^0 | j' \rangle = \frac{1}{2}(\epsilon_j + \epsilon_{j'}) \cdot S_{jj'} + G_{jj'} \quad (9)$$

où $S_{jj'} = \langle j | j' \rangle$ est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales ψ_j et $\psi_{j'}$, et où $G_{jj'} = \langle j | G | j' \rangle$ est l'élément de matrice de l'opérateur d'interaction entre ψ_j et $\psi_{j'}$ (δ désigne l'habituel symbole de Kronecker).

L'évolution ultérieure du calcul est aisément prévisible. Pour passer au stade "atomique" les orbitales moléculaires π seront exprimées en combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Ces orbitales atomiques seront les orbitales $2p\pi$, associées aux divers atomes de carbone, (d'oxygène ou d'azote), et notées : ϕ_r ($\phi_{r'}$) pour la molécule A (A').

. en premier lieu l'énergie d'interaction va dépendre de $S_{rr'}$, (recouvrement des

orbitales atomiques ϕ_r et $\phi_{r'}$) et de $G_{rr'}$, (élément de matrice de G entre ϕ_r et $\phi_{r'}$). $G_{rr'}$, pouvant être relié à $S_{rr'}$, l'énergie d'interaction sera en définitive développée en puissances de $S_{rr'}$, recouvrement qui est toujours petit devant l'unité ($S_{rr'} < 0.19$) dans le domaine ($r_{AB} > 2.50 \text{ \AA}$) qui nous intéresse ¹⁴ (Figure II 4)

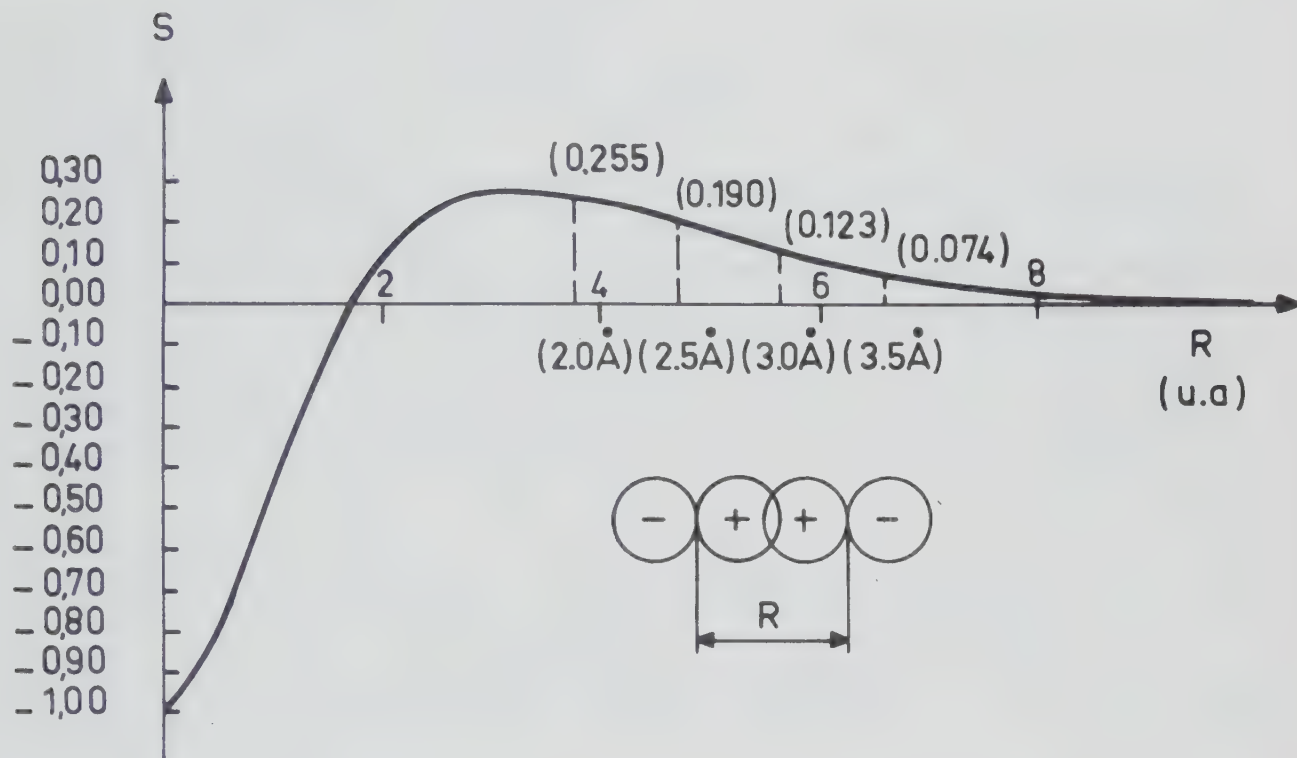


Figure II 4 - Recouvrement ($2p\sigma-2p\sigma$) entre orbitales du carbone.

. en second lieu le dualisme interactions de recouvrement - interactions électrostatiques fait prévoir un développement du type "électrostatique" en puissance de $\Delta q_r = q_r - 1$, "charge électrique nette" portée par l'atome r . Dans les systèmes neutres, cette charge nette sera en effet petite devant l'unité puisqu'une distribution par trop non uniforme serait énergétiquement coûteuse.

Deux ordres de perturbations (en S , en Δq) apparaissent donc, les termes du second ordre du développement étant en S^2 , $S\Delta q$ et Δq^2 . Pour obtenir l'énergie du système global on doit déterminer les orbitales intermoléculaires SCF, fonctions propres de F^0 . Le calcul rigoureux requiert plusieurs itérations avec comme point de départ des combinaisons appropriées des ψ_j et $\psi_{j'}$. Le traitement perturbatif n'est que la première, quoique la plus importante de ces itérations successives. On se limite cependant ici à ce premier pas en utilisant la méthode de Feenberg ^{11a, 15} - "a linked-cluster shifted

denominator expansion" - qui donne les orbitales χ_j^0 et les valeurs propres ϵ_j^0 par un procédé doublement itératif.

- 1) Dans le cas de molécules différentes, l'orbitale intermoléculaire χ_j^0 est développée sur une base $\{\psi_n\}$ comprenant la seule orbitale ψ_j de A d'une part, toutes les orbitales ψ_j , de A' de l'autre. χ_j^0 étant de plus déterminée de façon à ce qu'elle corrèle avec ψ_j lorsque la "perturbation" cesse, on peut dire que χ_j^0 suit en quelque sorte l'évolution de ψ_j qui, lorsque la molécule A' se rapproche, se mélange peu à peu avec les orbitales moléculaires antagonistes. Ce développement - restreint aux mélanges intermoléculaires - ne tient pas compte du mélange intramoléculaire, qui intervient entre ψ_j et les autres orbitales ψ_k de A. Le développement correct de χ_j^0 sur la double base $\{\psi_j, \psi_{j'}\}$ a été utilisé lors de l'étude des interactions entre molécules quelconques qui sera succinctement rapportée dans la conclusion de la première partie :

$$\chi_j^0 = \sum_m c_m \psi_m \quad \text{avec } m = \{j; 1', 2', \dots\} \quad \text{et } c_j = 1 \quad (10)$$

χ_j^0 étant fonction propre de l'opérateur F^0 avec la valeur propre ϵ_j^0 (11) l'introduction du développement (10) dans (11) conduit au système d'équations linéaires donnant les coefficients C_n (12) :

$$(F^0 - \epsilon_j^0) \cdot \chi_j^0 = 0 \quad (11)$$

$$\sum_n \langle m | F^0 - \epsilon_j^0 | n \rangle \cdot c_n = 0 \quad \text{avec } m = j; 1', 2', \dots \quad (12)$$

En posant $c_j = 1$ on peut écrire un système infini équivalent au précédent :

$$\langle j' | F^0 - \epsilon_j^0 | j' \rangle \cdot c_{j'} + \langle j' | F^0 - \epsilon_j^0 | j \rangle = - \sum_{k' \neq j, j'} \langle j' | F^0 - \epsilon_j^0 | k' \rangle \cdot c_{k'} \quad (13)$$

$$\langle k' | F^0 - \epsilon_j^0 | k' \rangle \cdot c_{k'} + \langle k' | F^0 - \epsilon_j^0 | j' \rangle \cdot c_{j'} + \langle k' | F^0 - \epsilon_j^0 | j \rangle = - \sum_{l' \neq j, j', k'} \langle k' | F^0 - \epsilon_j^0 | l' \rangle \cdot c_{l'} \quad (14)$$

On obtient alors la valeur approximative au $k^{\text{ième}}$ ordre du coefficient c_j , en résolvant d'abord la $(k+1)^{\text{ième}}$ équation dans laquelle on néglige le second membre puis toutes celles qui précèdent. Ce double procédé a un rayon de convergence un peu plus grand qu'une simple itération menée sur la seule équation (13). Ce calcul, qui est schématisé dans l'appendice A de ce chapitre conduit alors à la valeur normalisée (et exacte à l'ordre 2) de χ_j^0 :

$$\chi_j^0 = \psi_j (1 - \alpha_j) - \sum_{j'}^{\text{toutes}} a_{jj'} \cdot \psi_{j'} + \sum_{j'}^{\text{toutes}} \sum_{k \neq j} a_{kj'} \cdot \frac{F_{jj'k}^0}{F_{jj'}^0 - F_{jj}^0} \cdot \psi_{j'} \quad (15)$$

où la sommation couvre toutes les orbitales j' tant occupées qu'inoccupées.

$$a_{jj'} = \frac{F_{jj'}^0 - S_{jj'} \cdot F_{jj}^0}{F_{jj'}^0 - F_{jj}^0} \quad (16)$$

$$\alpha_j = \frac{1}{2} \sum_{j'} a_{jj'} \cdot (a_{jj'} - 2 S_{jj'}) \quad (17)$$

Le coefficient $a_{jj'}$, est d'ordre S ; α_j , qui est introduit par la condition de normalisation est d'ordre S^2 . La suite du calcul montre d'ailleurs que la contribution des termes du type α_j à l'énergie électronique totale s'annule et que le second terme en $\psi_{j'}$, de (15) ne donne que des contributions du 3e ordre. Pour clarifier l'équation (15) on peut résumer en disant que la partie "énergétique" intéressante de χ_j^0 est simplement :

$$\chi_j^0 = \psi_j - \sum_{j'}^{\text{toutes}} a_{jj'} \cdot \psi_{j'} \quad (18)$$

La valeur propre, exacte à l'ordre 2, associée à χ_j^0 est du même type que celle donnée par Hameka ^{15b} (F_{jj}^0 est corrigé par un terme d'ordre S^2) :

$$\epsilon_j^0 = F_{jj}^0 - \sum_{j'}^{\text{toutes}} a_{jj'} \cdot (F_{jj'}^0 - S_{jj'} \cdot F_{jj}^0) \quad (19)$$

Il faut cependant préciser que le calcul ainsi schématisé suppose que l'orbitale ψ_j est "bien séparée" des orbitales $\psi_{j'}$, avec lesquelles elle se mélange. La validité du traitement perturbatif requiert en effet que la différence $F_{jj'}^0 - F_{jj}^0$ soit grande devant l'élément de matrice : $F_{jj'}^0 - S_{jj'} \cdot F_{jj}^0$. Cette condition est l'homologue SCF de la restriction indiquée par L. Salem ¹⁴ (équation(9) et note 16) dans la théorie intermoléculaire Hückel.

- 2) Dans le cas de molécules identiques, les paires d'orbitales dégénérées (ψ_j et $\psi_{j'}$, par exemple) sont combinées de la manière classique en leur somme et leur différence :

$$\chi_{\pm} = \frac{\psi_j \pm \psi_{j'}}{\{2(1 \pm S_{jj'})\}^{1/2}} \quad (20)$$

Chaque fonction $\chi_{\pm}$ est ensuite combinée avec les fonctions homologues issues des autres couples. L'orbitale intermoléculaire "efficace" et la valeur propre exacte associée sont données par :

$$\chi_{+}^0 = \frac{j+j'}{\{2(1+S_{jj'})\}^{1/2}} - \sum_{\kappa'}^{\text{toutes}} a_{jk'} \cdot \frac{k+k'}{\{2(1+S_{\kappa\kappa'})\}^{1/2}} \quad (21)$$

$$E_{+}^0 = F_{jj}^0 + (F_{jj'}^0 - S_{jj'} \cdot F_{jj}^0) \cdot (1 - S_{jj'}) - \sum_{\kappa' \neq j'}^{\text{toutes}} a_{jk'} \cdot (F_{jk'}^0 - S_{jk'} \cdot F_{\kappa\kappa'}^0) \quad (22)$$

Dans les deux cas (molécules identiques ou non) les fonctions d'onde χ^0 sont normalisées à l'ordre S^2 et mutuellement orthogonales à l'ordre S^1 inclus. Elles peuvent être considérées comme les fonctions propres de F^0 au premier ordre en ce qui concerne le recouvrement mais seulement à l'ordre zéro en ce qui concerne les interactions électrostatiques. Ce dernier type d'influences est donc omis dans la fonction d'onde globale du système composite même si l'on en tient compte lors du calcul de l'énergie. Les équations (15) ou (21) permettent (appendice B) le calcul des opérateurs J^0 et K^0 . Un calcul itératif correct des fonctions d'onde aurait comme point de départ les fonctions (15) ou (21) ; les éléments matriciels de F^0 entre les diverses orbitales intermoléculaires seraient calculés en utilisant (8) et (9) ainsi que la valeur efficace de G (27), la matrice obtenue étant alors diagonalisée.

Pour chaque configuration nucléaire d'approche caractérisée par les valeurs des recouvrements atomiques S_{rr} , on peut ainsi déterminer les orbitales intermoléculaires exactes. Elles refléteront les deux influences, "recouvrement" (en cela elles ne seront pas tellement différentes de (15) et (21)) et "électrostatique" (qui peuvent être la cause de réarrangements). On ne traitera ici que le calcul par perturbations de l'énergie du système global.

1.2. Energie d'interaction entre deux molécules.

L'énergie totale du système (A, A') est donnée par :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{coeur}} + E_{\text{électronique}} \quad (23)$$

- le premier terme E_{coeur} représente les répulsions électrostatiques dues aux coeurs positivement chargés. Si la distance séparant les atomes r et s est notée R_{rs} , on développe :

$$E_{\text{coeur}} = \sum_{r,s} \frac{1}{R_{rs}} + \sum_{r,s'} \frac{1}{R_{rs'}} + \sum_{r,r'} \frac{1}{R_{rr'}} \quad (24)$$

où seul le troisième terme entre dans l'énergie d'interaction.

- . Le second terme $E_{\text{électronique}}$ est donné par l'habituelle formule du champ auto-cohérent ¹³

$$E_{\text{électronique}} = 2 \sum_j^{\text{occ}} \epsilon_j^0 - \sum_j^{\text{occ}} \langle \chi_j^0 | 2J^0 - K^0 | \chi_j^0 \rangle \quad (25)$$

(la sommation j se faisant ici sur toutes les orbitales intermoléculaires occupées, elles le sont par deux électrons, de la couche fermée). Dans le cas des molécules différentes on explicite ϵ_j^0 (19) et χ_j^0 (18) pour obtenir :

$$\begin{aligned} E_{\text{électronique}} = (E_A + E_{A'}) - 2 \sum_{jj'}^{\text{occ}} S_{jj'} G_{jj'} + \sum_{jj'}^{\text{occ}} \langle j | 2c' + 2J' - K' | j \rangle \\ - 2 \sum_j^{\text{occ}} \sum_{j'}^{\text{occ}} \frac{\{ \frac{1}{2}(\epsilon_j^0 - \epsilon_{j'}^0) \cdot S_{jj'} + G_{jj'} - 2S_{jj'} \cdot \langle j | \frac{1}{2}c' + J' | j' \rangle \}^2}{\epsilon_j^0 - \epsilon_{j'}^0 + 2 \langle j | \frac{1}{2}c' + J' | j' \rangle - 2 \langle j | \frac{1}{2}c' + J' | j \rangle} \\ + 4 \sum_{jj'}^{\text{occ}} S_{jj'}^2 \cdot \langle j | \frac{1}{2}c' + J' | j' \rangle + \{ \dots \}' \end{aligned} \quad (26)$$

où $\{ \dots \}'$ représente un ensemble de quatre termes, de la même forme que les précédents, compte tenu de l'inversion des rôles joués par A et A'. Les sommations j et j' couvrent maintenant les orbitales moléculaires des systèmes séparés. Le point le plus important à ce stade "moléculaire" des développements est la valeur "efficace" de l'opérateur G. En (26) il intervient soit par son carré, soit multiplié par un facteur S. L'expression de l'énergie était limitée au 2e ordre la valeur "efficace" de G, appelée I, résulte des seuls termes d'ordre 0 ou 1 :

$$\begin{cases} I = \frac{1}{2}(c+c') + (J+J') - \frac{1}{2}(K+K') \\ G_{jj'} \sim I_{jj'} \end{cases} \quad (27)$$

Cet opérateur tronqué I n'est pas formellement identique à l'opérateur I du traitement Hückel ¹⁴ mais il contient les mêmes effets (attraction des coeurs nucléaires, potentiel de Coulomb et d'échange d'origine π) qui agissent sur un électron se trouvant dans la région intermoléculaire. L'opérateur v de Hückel ¹⁴ dans lequel le champ électronique est presque totalement "adouci" est remplacé par l'opérateur $c+2J-K$.

Le passage au niveau atomique se fait en développant les orbitales moléculaires en combinaisons linéaires d'orbitales atomiques :

$$\psi_j = \sum_r g_r \phi_r, \quad \psi_{j'} = \sum_{r'} g_{r'} \phi_{r'} \quad (28)$$

Deux types de termes en $S_{rr'}$ (ou proportionnels à $S_{rr'}$, c'est le cas de $G_{rr'}$) appa-

raissent alors :

- entre les 2 couples d'orbitales atomiques qui contribuent à former les nouvelles liaisons (ces couples seront notés (rr')) le recouvrement croît et peut atteindre des valeurs de l'ordre de 0.2.
- tous les autres couples sont formés d'orbitales en quelque sorte "indifférentes" dont le recouvrement est quasi nul ; les termes faisant intervenir de tels recouvrements pourront vraisemblablement être négligés.

En définitive l'énergie d'interaction pourra être exprimée uniquement en fonction des deux recouvrements dont le rôle est capital dans l'établissement des nouvelles liaisons σ simples. Le calcul utilise trois approximations qui vont être maintenant justifiées:

- la première d'entre elles concerne le terme d'interaction coulombique $\gamma_{rr'}$, entre un électron dans l'orbitale ϕ_r et un électron dans l'orbitale atomique $\phi_{r'}$,

$$\gamma_{rr'} = \langle rr' | rr' \rangle = \int \phi_r^2(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \phi_{r'}^2(2) \cdot d\tau_1 d\tau_2 \quad (29)$$

Cette intégrale peut être écrite comme interaction entre deux charges (-1) localisées sur les noyaux r et r' séparés par la distance $R_{rr'}$, corrigée par un terme de pénétration qui est d'ordre S^2

$$\gamma_{rr'} = \frac{1}{R_{rr'}} + \left(\gamma_{rr'} - \frac{1}{R_{rr'}} \right) \quad (30)$$

La figure II 5 compare les variations de $\gamma_{rr'}$, et de $\frac{1}{R_{rr'}}$ avec la distance $R_{rr'}$. Cette intégrale a été calculée, par les formules de Roothaan¹⁶, entre deux orbitales (coaxiales) 2p SCF du carbone¹⁷. Le terme de pénétration reste faible dans la région où débute le recouvrement ($R > 4$ u.a). Sa valeur ne dépasse jamais 12% de $\gamma_{rr'}$, la déviation maximale se produisant lorsque $R_{rr'} = 3.5$ u.a. La théorie néglige donc ce terme d'ordre S^2 (l'approximation ne concernant en définitive que les 2 intégrales mettant en jeu les orbitales du type a)) et utilise donc :

$$\gamma_{rr'} \sim \frac{1}{R_{rr'}} \quad (31)$$

Dans ce cas si l'on se place dans le formalisme du recouvrement différentiel nul ZDO^{5 18} on peut montrer facilement que :

$$\sum_j^{\infty} \langle j | 2c' + 2j' - \kappa' | j \rangle = \frac{1}{2} \sum_{rr'} \frac{q_r q_{r'}}{R_{rr'}} - \sum_{rr'} \frac{q_r}{R_{rr'}} \quad (32)$$

avec $q_r = 2 \sum_j^{\infty} c_{jr}$

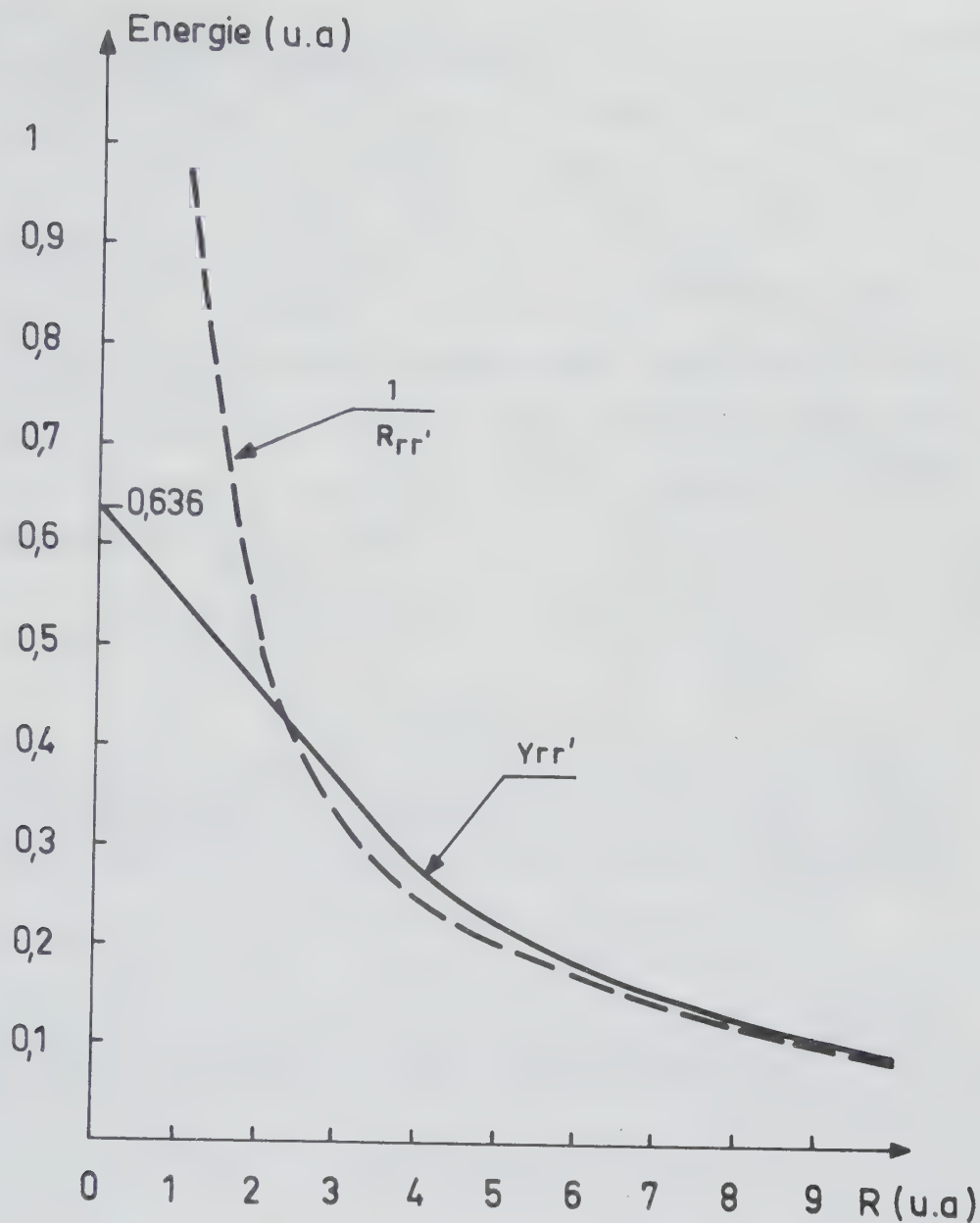


Figure II 5 - Variation de $\gamma_{rr'}$, et de $\frac{1}{R_{rr'}}$, en fonction de la distance $R_{rr'}$,

$$\langle \delta | \frac{1}{2} U + U' | \delta \rangle = \frac{1}{2} \sum_{rr'} C_{\delta r}^2 \cdot \Delta q_r \cdot \frac{1}{R_{rr'}} \quad (33)$$

Ce terme d'ordre Δq intervient au dénominateur de l'équation (26), Δq désignant, comme on l'a déjà dit, la charge nette $q_r - 1$, c'est à dire la différence entre la charge récupérée après délocalisation des électrons diminuée de la charge fournie pour cette délocalisation par l'atome r .

- 2) La seconde approximation concerne le rapport $\Delta q_{rr'}/R_{rr'}(\epsilon_j, -\epsilon_j)$. Si j' désigne une orbitale inoccupée et j une orbitale occupée ce rapport est petit devant l'unité. En d'autres termes :

$$\frac{\Delta q_{rr'}}{R_{rr'}} \ll \epsilon_{j'}^{(\text{inoccupée})} - \epsilon_j^{(\text{occupée})} \quad (34)$$

Le membre de gauche excèdera rarement 1 ev ($\Delta q_{rr'} \sim 0.3$ et $R \sim 6$ u.a) alors que celui de droite, qui est l'énergie d'excitation moyenne, est presque toujours supérieur à 3 ev. En développant le dénominateur de (26) en puissances de $\Delta q_{rr'}/R_{rr'}(\epsilon_j, -\epsilon_j)$ l'expression de l'énergie d'interaction entre deux molécules "fondamentales" (expression d'ailleurs indépendante du fait que les molécules soient ou non identiques) devient :

$$E_{int} = -2 \left(\sum_j \sum_{j'}^{occ} + \sum_{j'} \sum_j^{occ} \right) \cdot I_{jj'} \cdot S_{jj'} - 2 \sum_j \sum_{k'}^{occ} \left\{ \frac{I_{jk'}^2}{\epsilon_{k'} - \epsilon_j} + \frac{1}{4} (\epsilon_{k'} - \epsilon_j) \cdot S_{jk'}^2 \right\} \quad (35)$$

$$- 2 \sum_{j'} \sum_{k'}^{occ} \left\{ \frac{I_{jk'}^2}{\epsilon_{k'} - \epsilon_{j'}} + \frac{1}{4} (\epsilon_{k'} - \epsilon_{j'}) \cdot S_{jk'}^2 \right\} + \sum_{rr'} \Delta q_{rr'} \cdot \Delta q_{rr'} \cdot \frac{1}{R_{rr'}}$$

(l'abréviation "tt" signifiant "toutes")

- 3) La dernière approximation réside en la proportionnalité, déjà annoncée, des éléments de matrice $I_{jj'}$, et du recouvrement $S_{jj'}$. Le développement de $I_{jj'}$, sur les paires d'atomes (rr') en interaction directe (type a)) donne :

$$I_{jj'} = \sum_{(rr')} \gamma_{rr'} \cdot C_{j'rr'} \cdot \eta_{rr'} \quad (36)$$

Le rapport, supposé constant ⁷, $k = \eta_{rr'}/S_{rr'}$, a été étudié de deux manières :

- . Il est évalué pour deux atomes de carbone isolés en utilisant l'approximation de Mulliken ¹⁹

$$k = \frac{1}{2} (\gamma_{rr} + \delta_{rr} + 2 \delta_{rr'}) \quad (37)$$

γ_{rr} est obtenu rapidement par l'habituelle approximation I-A où I est le potentiel d'ionisation de l'électron p π dans l'atome de carbone isolé et où A est l'affinité électronique de l'atome de carbone dans l'état de valence approprié : $A = 0.03$ ev ²⁰.

L'énergie cinétique est calculée en utilisant les formules de Roothaan ¹⁶ pour une orbitale SCF p isolée ¹⁷ : ~ 36 ev.

Enfin la valeur de $\gamma_{11'}$ est de l'ordre de 4.5 ev dans la région des distances intermédiaires (6 u.a)

- . Dans une seconde étape k a été calculé entre diverses paires d'atomes (carbone-carbone et carbone-oxygène) en interaction directe en incluant l'effet des atomes voisins (dans la dimérisation de l'acroléine et des énonés stéroïdales) ²¹. Les valeurs obtenues sont dans le domaine $\{-13,5 \text{ ev}, -15 \text{ ev}\}$ et sont quasi-insensibles à la nature de la paire d'atomes considérés et à la distance $R_{rr'}$, séparant les atomes (rr') . Dans les applications numériques ²¹ la valeur $k \sim -14 \text{ ev}$ a été finalement gardée.

Le rapport I_{jj}/S_{jj} , étant par conséquent "grand" devant l'énergie d'excitation moyenne $\epsilon_j, -\epsilon_j$, il semble légitime de négliger les termes en S_{jj}^2 , devant les termes en I_{jj}^2 . Dans ces conditions l'expression de l'énergie d'interaction s'obtient par un calcul similaire à celui de la théorie Hückel ¹⁴ :

$$E_{int} = - \sum_{(rr')} (q_r + q_{r'}) \cdot \eta_{rr'} \cdot S_{rr'} \quad (38a)$$

$$- 2 \sum_j \sum_{\pi} \frac{\left(\sum_{(rr')} c_{kr} c_{kr'} \cdot \eta_{rr'} \right)^2}{\epsilon_k - \epsilon_j} = - 2 \sum_{j'} \sum_{\pi} \frac{\left(\sum_{(rr')} c_{kr} c_{kr'} \cdot \eta_{rr'} \right)^2}{\epsilon_k - \epsilon_{j'}} \quad (38b)$$

$$+ \sum_{\text{toutes les paires}} \frac{\Delta q_r \cdot \Delta q_{r'}}{R_{rr'}} \quad (38c)$$

Le premier terme (38a) est un terme répulsif quasi-proportionnel au carré du recouvrement $S_{rr'}$, et strictement proportionnel aux charges π portées par les atomes en interaction. Ce terme représente en définitive la répulsion des deux couches fermées π puisqu'il est dû au mélange des orbitales occupées de A avec celles de A'.

Le second terme (38b) est un terme attractif dû aux mélanges des orbitales occupées de A (A') avec les orbitales inoccupées de A' (A), les orbitales "frontière" ²² jouant le rôle prédominant puisqu'elles correspondent aux plus petits dénominateurs. Ce terme issu en quelque sorte du mélange d'états excités à l'état fondamental permet aux molécules de se "relaxer" durant l'interaction ²³. Il caractérise en outre l'autre nature des molécules conjuguées : couche π à demi remplie avec existence d'orbitales antiliantes vides et "basses". Si enfin une expression formellement analogue est obtenue dans la théorie Hückel ¹⁴ il ne faut pas oublier ni la signification différente de l'opérateur I (qui inclut ici explicitement le champ des autres électrons π) ni la substitution, pour les coefficients c_{jj} , comme pour les énergies ϵ_j , des valeurs SCF exactes aux valeurs Hückel.

Le troisième terme qui n'apparaissait absolument pas dans le formalisme Hückel, représente l'interaction électrostatique (attractive ou répulsive) entre les charges nettes de A et A' ; $1/R_{rr'}$, décroissant lentement avec la distance la sommation se fait sur toutes les paires d'atomes, les paires en interaction directe comme les autres. La contribution d'un tel terme polaire est importante (comme va le montrer l'étude de la dimérisation de l'acroléine).

En conclusion, il faut noter que le premier terme n'est pas vraiment déterminant quant au choix du trajet réactionnel puisque, la quantité $(q_r + q_r')$ étant toujours voisine de 2, l'énergie répulsive est répartie de manière grossièrement uniforme sur les paires interagissantes. Il n'en est pas de même pour les deux autres qui imposent le trajet réactionnel ; selon que les termes de "recouvrement" (mélange orbitales occupées - orbitales inoccupées) ou les termes "électrostatiques" seront prédominants la réaction sera dite "contrôlée par les orbitales-frontière" (frontier controlled) ou "contrôlée par les charges" (charge controlled) ²⁴. La dimérisation de l'acroléine qui va maintenant être le champ d'application de cette formule (38) sera, en schématisant quelque peu, du second type.

II. DIMERISATION DIELS-ALDER DE L'ACROLEINE

2.1. Mécanisme de la réaction de Diels-Alder

Les divers mécanismes proposés pour la réaction de Diels-Alder se classent en deux catégories :

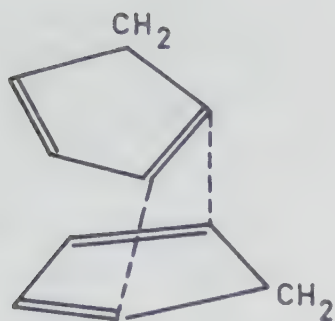
- 1) La réaction s'effectue en deux étapes successives : la première consiste en la formation d'une liaison simple nouvelle, entre deux atomes appropriés des partenaires, elle contrôle la vitesse de la réaction, la seconde étape en la formation de la seconde liaison ²⁵.
- 2) La réaction s'effectue en une seule étape consistant en la formation simultanée des deux nouvelles liaisons σ ²⁶.

La réaction de Diels-Alder est stéréochimiquement caractérisée par deux principes

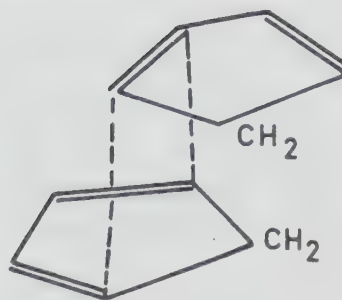
1) les relations stéréochimiques existant entre les groupes attachés au diène comme au diénophile sont, autant qu'il est possible, maintenues dans le produit. 2) si deux modes d'addition sont possibles, qui conduisent à des résultats stériques différents, le mode favorisé correspond au complexe activé (présupposé) dans lequel est réalisé l'accumulation maximale de centres insaturés. Ainsi dans la dimérisation du cyclopentadiène le produit (1) (endo) sera obtenu au dépens de (2) (exo).

Un tel comportement est en désaccord avec un mécanisme en deux étapes. Dans l'intermédiaire (3) obtenu après la fermeture de la première liaison la libre rotation autour de la liaison bc relaxerait les relations stéréochimiques existant entre les groupes portés par les atomes b et c.

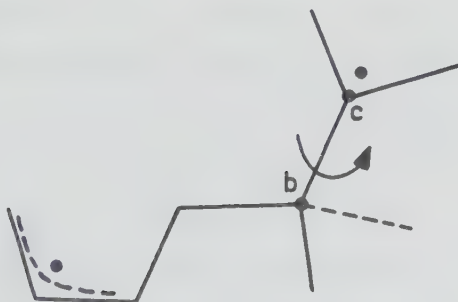
Les propriétés thermodynamiques de la réaction sont elles aussi en accord avec la seconde catégorie de mécanismes puisque (1) le terme non exponentiel dans l'expression de la vitesse de réaction requiert une orientation spéciale des réactants et (2) le facteur de fréquence de la réaction inverse indique que la géométrie du complexe activé est similaire à celle de l'adduct ²⁷.



1. endo



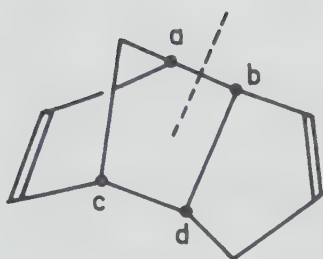
2. exo



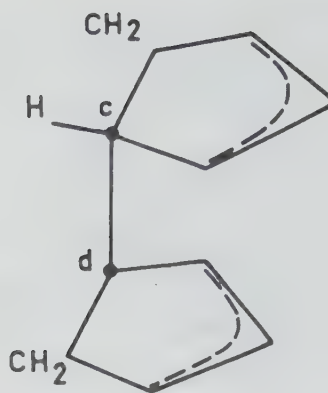
3

L'effet des substituants est lui aussi très important puisque la réaction d'une simple oléfine avec un diène est très difficile, la réaction ne devenant rapide que lorsque la double liaison réagissante entre en conjugaison avec un ou plus groupements insaturés. Ce point est mal expliqué par les mécanismes du second type. En effet les électrons des partenaires devant se délocaliser pour participer à la formation simultanée de deux liaisons, les groupes conjugués étrangers ne pourront que rendre la réaction plus difficile.

Enfin Woodward et Katz ²⁸ ont prouvé que la coupure de la liaison ab dans le squelette dicyclopentadiénique (4) est relativement facile. Si le composé obtenu (5) reçoit alors suffisamment d'énergie il y aura rupture de la seconde liaison cd pour donner deux molécules de cyclopentadiène. On peut donc proposer ²⁸ l'évolution suivante de la réaction Diels-Alder:



4



5

- 1) le diène, s'il ne l'est déjà, s'isomérise en sa conformation cis.
- 2) il y a formation d'une nouvelle liaison σ simple entre une extrémité du diène et une extrémité de l'oléfine (diénophile). Initialement les deux molécules s'approchent dans des plans parallèles, perpendiculaires à la direction de la liaison en formation (Ceci corrobore la Figure II 3).
- 3) la conformation par rapport à la nouvelle liaison (endo et exo) est déterminée par des forces attractives secondaires mettant en jeu des électrons qui n'interviennent pas dans le processus primaire de liaison.
- 4) après le passage de la barrière d'activation la première liaison est complétée et la réaction s'achève par la fermeture de la seconde liaison.

On ne peut mieux résumer les implications mécanistiques qu'en citant Woodward et Katz " Certainly it is a two-stage mechanism in that the formation of two bonds takes place in separable, even if overlapping, processes, discretely delineated in structural terms, and displaced in time. It is entirely possible, indeed likely, that a second, low barrier will be involved in some specific cases, and not in others."

2.2. Etude thermique de la dimérisation de l'acroléine

Les deux problèmes posés par la réaction Diels-Alder, mécanisme concerté ou non, produits endo ou exo, peuvent être examinés à l'aide des résultats théoriques précédemment obtenus.

Les orbitales moléculaires π SCF de l'acroléine ont été obtenues par la méthode de Bloor et Gilson ²⁹, méthode basée sur le formalisme Pariser-Parr-Pople ³⁰.

- . les éléments de matrice non diagonaux du coeur sont des paramètres empiriques dont la valeur varie de -2 à -3 ev pour des atomes adjacents.
- . les éléments de matrice diagonaux du coeur sont calculés par la méthode de Goeppert-Mayer et Sklar via les intégrales de pénétration. (Cette méthode sera

développée lors de l'étude des états excités de l'éthylène).

- l'intégrale de Coulomb monocentrique γ_{rr} est égale à $I-A$, où I désigne le potentiel d'ionisation de l'atome r dans l'état de valence approprié à la molécule étudiée et A l'affinité électronique pour le même état de valence. Une autre valeur peut être utilisée : $\gamma_{rr} = 3.294 Z_r^{31}$ où Z_r désigne la charge nucléaire effective de Slater portée par l'atome r .
- les intégrales de Coulomb bicentriques γ_{rs} sont calculées par la formule de Mataga ³²

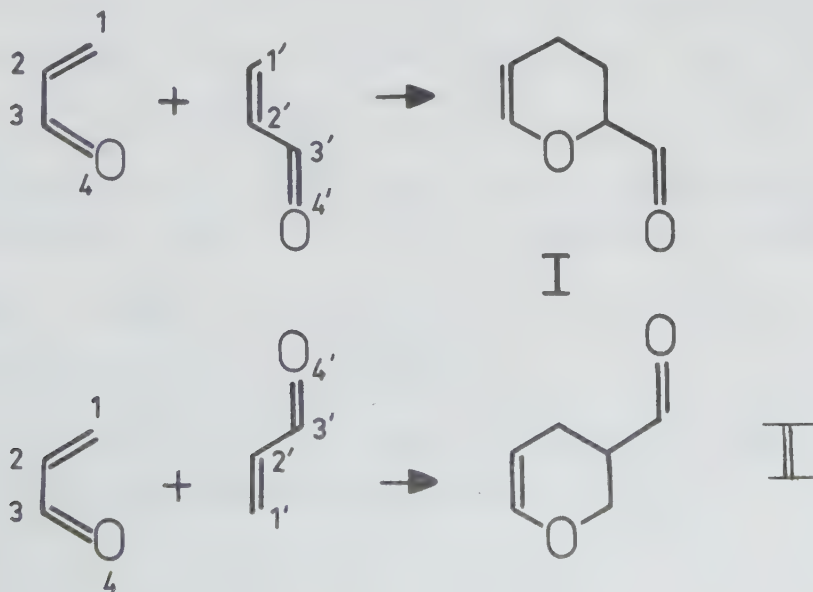
$$\gamma_{rs} = \frac{14.397}{a_{rs} + R_{rs}} \quad \text{avec} \quad a_{rs} = \frac{28.794}{\gamma_{rr} + \gamma_{ss}} \quad (39)$$

(en eV)

Les orbitales atomiques $2p\pi$ étant notées ϕ_i ($i=1,2,3,4$ où 4 désigne l'atome d'oxygène) les orbitales moléculaires ψ_i ($i=1,2,3,4$) SCF sont données par

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0.2207 \phi_1 + 0.3618 \phi_2 + 0.5800 \phi_3 + 0.6956 \phi_4 & \epsilon_1 &= -13.565 \text{ eV} \\ \psi_2 &= -0.6440 \phi_1 - 0.6083 \phi_2 + 0.0756 \phi_3 + 0.4576 \phi_4 & \epsilon_2 &= -10.970 \text{ eV} \\ \psi_3 &= -0.5497 \phi_1 + 0.3602 \phi_2 + 0.5602 \phi_3 - 0.4559 \phi_4 & \epsilon_3 &= -2.411 \text{ eV} \\ \psi_4 &= -0.4207 \phi_1 + 0.6076 \phi_2 - 0.5958 \phi_3 + 0.3142 \phi_4 & \epsilon_4 &= -0.401 \text{ eV} \end{aligned}$$

Deux modes (I et II) de dimérisation ont été calculés, chacun d'eux se subdivisant en endo et exo. Diverses configurations d'approches ont été choisies tant symétriques (alors pour I par exemple les plans moléculaires sont parallèles, les atomes terminaux 1 et 4 du diène se plaçant exactement au dessus de la liaison 1' 2' avec des longueurs égales pour les liaisons 11' et 42' en formation) qu'asymétriques (pour I les longueurs 11' et 42' sont alors différentes, les projections de 1 et 4 sur le plan du diène étant cette fois symétriques par rapport au centre de la double liaison 1'2').



La figure II 6 résume les résultats obtenus en donnant l'énergie d'interaction en fonction de divers couples de longueurs (exprimées en unités atomiques) des liaisons en cours de formation.

- . il est tout d'abord possible de tracer des chemins réactionnels joignant l'origine au point A où l'une des liaisons est "quasi formée" ($R=5$ u.a, $S \approx 0.20$), l'énergie atteignant alors un minimum. Les trajets en pointillé voient l'énergie croître mais ils ne sont pas obligatoirement suivis, le système pouvant trouver d'autres moyens (rehybridation) pour abaisser son énergie. Les trajets (II) sont quasi symétriques, les deux liaisons se formant à des vitesses voisines. La liaison 11' se ferme par contre deux fois plus vite que la liaison 42' dans le mode d'addition I, les deux processus de fermeture se recouvrent dans le temps.

- . La stabilisation atteinte à la limite de validité de cette théorie (point A) est maximale pour le mécanisme I endo. Dans l'approche exo, I (-1.69 kcal/mole) est préféré à II (-0.68 kcal/mole) ; dans l'approche endo, la différence est de 3.3 kcal/mole entre I (-3.67 kcal/mole) et II (-0.39 kcal/mole).

La théorie SCF est en bon accord avec l'expérience puisque le composé dihydro-pyrannique I est seul obtenu (avec un rendement pouvant atteindre 55%), en bon accord aussi avec l'hypothèse (Woodward-Katz) d'une approche concertée endo, la liaison 11' se formant alors plus vite que la liaison 42'. L'analyse des énergies de stabilisation π (au point A) en termes d'énergie de recouvrement et d'énergie électrostatique montre que :

- 1) l'énergie de recouvrement favorise certes légèrement le composé I (ceci étant dû à l'utilisation d'orbitales moléculaires plus sophistiquées).
- 2) mais que c'est surtout l'énergie polaire qui contribue pour environ 70% à la stabilisation de I par rapport à II.

Les mécanismes II sont en définitive tels que la fermeture de 12' seule ou de 41' seule conduit à des énergies d'interaction répulsives. La réaction doit chercher un compromis entre ces extrêmes défavorables, elle choisit un trajet symétrique médiocre. Dans les mécanismes I l'énergie polaire est quasi constante sur l'ensemble des distances 11' et 42', les molécules peuvent alors choisir le trajet correspondant à la meilleure stabilisation de recouvrement.

En conclusion, on peut préciser le point 3 de l'évolution proposée par Woodward et Katz, point dans lequel le choix quasi général des modes d'interaction endo est dû à des interactions secondaires. Alors que Woodward et Hoffmann³⁴ limitent de telles interactions au couple 33', Salem³³, dans un schéma de condensation mettant en jeu deux molécules cis, a montré que les interactions 24' jouaient un rôle aussi important que les

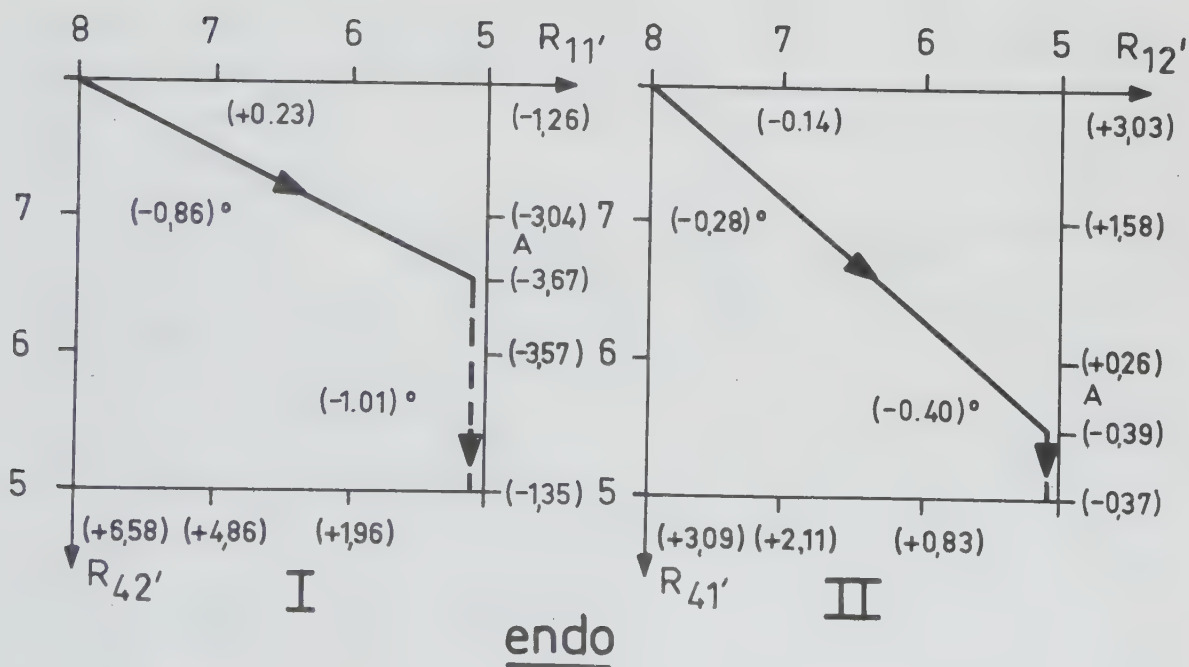
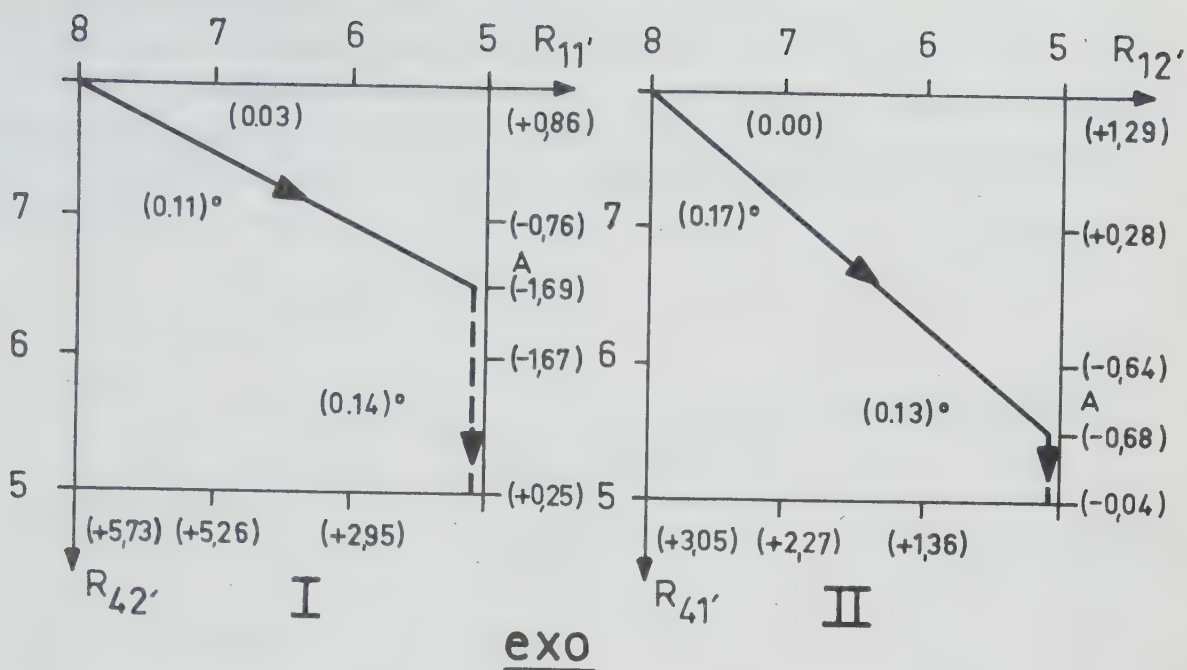


Figure II 6 - Trajets réactionnels pour la dimérisation Diels-Alder de l'acroléine
(énergies en kilocalories/mole)

interactions ³³'. Qui plus est, Herndon et Hall ³⁵ nient de telles interactions secondaires : les interactions primaires suffisent selon eux à expliquer l'approche privilégiée endo dans la mesure où les plans d'attaque, toujours parallèles dans les états de transition exo, font un angle de 60° dans les états de transition endo. Cette théorie explique alors l'addition endo de diénophiles monooléfiniques tels que le cyclopropène ³⁶ et le cyclopentène ³⁷.

Appendice A : méthode de perturbation de Feenberg

Si l'on part de l'équation (14) :

$$\langle k' | F^0 - \epsilon_j^0 | k' \rangle c_k + \langle k' | F^0 - \epsilon_j^0 | j' \rangle \cdot c_{j'} + \langle k' | F^0 - \epsilon_j^0 | j \rangle = - \sum_{l' \neq j, k'} \langle k' | F^0 - \epsilon_j^0 | l' \rangle \cdot c_{l'}$$

et que l'on néglige la somme du 2e membre, on peut calculer c_k , en fonction de $c_{j'}$:

$$c_k = - \frac{F_{jk'}^0 \cdot c_{j'} + (F_{jk}^0 - \epsilon_j^0 \cdot S_{jk})}{F_{kk'}^0 - \epsilon_j^0} \quad (A 1)$$

on reporte alors cette valeur de c_k , dans l'équation (13) de laquelle on extrait $c_{j'}$,

$$c_{j'} = - \frac{(F_{jj'}^0 - \epsilon_j^0 S_{jj'}) - \sum_{k \neq j'} \frac{F_{jk'}^0 (F_{jk}^0 - \epsilon_j^0 S_{jk})}{F_{kk'}^0 - \epsilon_j^0}}{(F_{jj}^0 - \epsilon_j^0) - \sum_{k \neq j'} \frac{|F_{jk'}^0|^2}{F_{kk'}^0 - \epsilon_j^0}} \quad (A 2)$$

ϵ_j^0 est donnée par l'équation (12) :

$$\epsilon_j^0 = F_{jj}^0 + \sum_{j'} (F_{jj'}^0 - \epsilon_j^0 S_{jj'}) \cdot c_{j'} \quad (A 3)$$

A l'ordre 0, ϵ_j^0 s'identifie à F_{jj}^0 . La résolution couplée du système $(c_{j'}, \epsilon_j^0)$ nécessite donc deux itérations. L'une porte sur les coefficients $c_{j'}$, dans les équations du type ((13)..), l'autre sur l'expression de ϵ_j^0 extraite des équations du type (12). Dans le cas qui est traité ici où est limité à l'ordre 2, il suffit de prendre $\epsilon_j^0 = F_{jj}^0$. On montre en effet que :

- 1) les termes du type : $F_{jk'}^0 - S_{jk'}$, F_{jj}^0 sont du premier ordre en le recouvrement intermoléculaire S via les intégrales $\langle j | F^0 | k' \rangle$ et $\langle j | k' \rangle$.
- 2) les termes du type $F_{jj'}^0$ (dans lesquels j' diffère de k') sont donnés par (9), expression qui permet de démontrer que :

$$c + (2J^0 - 2J') - (K^0 - K') = c + 2J - K + O(S^2) \quad (A 4)$$

(voir l'appendice B, équation B 1)

$$\langle j' | c + 2J - K | k' \rangle = O(\Delta q) \quad \text{pour des molécules conjuguées} \quad (A 5)$$

$$\text{et qu'en résumé : } F_{jk'}^0 = O(\Delta q) + O(S^2) \quad (A 6)$$

Compte tenu de ces remarques les valeurs exactes à l'ordre 2 inclus de $(c_{j'}, \text{ et } \epsilon_j^0)$ sont données par :

$$C_j^1 = - \frac{F_{jj}^0 - S_{jj}^1 \cdot F_{jj}^0}{F_{jj}^0 - F_{jj}^0} + \sum_{k \neq j}^{\text{toutes}} \frac{F_{jk}^0 \cdot (F_{jk}^0 - S_{jk}^1 \cdot F_{jj}^0)}{(F_{kk}^0 - F_{jj}^0)(F_{jj}^0 - F_{jj}^0)} \quad (\text{A } 7)$$

$$E_j^0 = F_{jj}^0 - \sum_j^{\text{toutes}} \frac{(F_{jj}^0 - S_{jj}^1 \cdot F_{jj}^0)^2}{F_{jj}^0 - F_{jj}^0} \quad (\text{A } 8)$$

Appendice B : opérateurs "intermoléculaires" de Coulomb et d'échange

. J^0 est développé ici au second ordre dans le cas de molécules A et A' différentes :

$$J^0 = J + J' - 2 \left\{ \sum_j^{\infty} \sum_{j'}^{\#} a_{jj'} \langle j | G | j' \rangle + \sum_{j'}^{\infty} \sum_j^{\#} a_{jj'} \langle j' | G | j \rangle \right\} - 2 \sum_j^{\infty} \alpha_j \langle j | G | j \rangle - 2 \sum_{j'}^{\infty} \alpha_{j'} \langle j' | G | j' \rangle + \sum_j^{\infty} \sum_{j'k'}^{\#} a_{jj'} a_{k'j'} \langle j' | G | k' \rangle + \sum_{j'}^{\infty} \sum_{jk}^{\#} a_{jj'} a_{kj'} \langle j | G | k \rangle \quad (B 1)$$

où α_j , "coefficient de normalisation", est donné par (17) et où :

$$\langle j | G | j' \rangle = \int \psi_j(\mathbf{r}_1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \psi_{j'}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (B 2)$$

J^0 est donc en définitive la somme des opérateurs de Coulomb des molécules séparées, somme corrigée par un ensemble de termes d'ordre S^2 puisque le coefficient a et l'intégrale $\langle j | G | j' \rangle$ sont séparément d'ordre j , les coefficients α_j et $\alpha_{j'}$, étant d'ordre 2).

. K^0 est donné par ses éléments de matrice qui dans les mêmes conditions s'écrivent :

$$\langle l | K^0 | m \rangle = \langle l | K + K' | m \rangle - 2 \sum_j^{\infty} \alpha_j \langle l_j | j m \rangle + \sum_{j'}^{\infty} \sum_{jk}^{\#} a_{jj'} a_{kj'} \langle l_j | k m \rangle - 2 \left\{ \sum_j^{\infty} \sum_{j'}^{\#} a_{jj'} \langle l_j | j' m \rangle + \sum_{j'}^{\infty} \sum_j^{\#} a_{jj'} \langle l_{j'} | j m \rangle \right\} \quad (B 3)$$

$$\langle l | K^0 | m' \rangle = \langle l | K + K' | l' \rangle - \sum_{j'}^{\infty} \sum_j^{\#} a_{jj'} \langle l_{j'} | j l' \rangle - \sum_j^{\infty} \sum_{j'}^{\#} a_{jj'} \langle l_j | j l' \rangle \quad (B 4)$$

BIBLIOGRAPHIE DU 2^e CHAPITRE

- a) F. London, Trans. Faraday Soc., 33, 8 (1937)
- b) H. Margenau, Rev. Mod. Phys., 11, 1 (1939)
- M. Pollak et R. Rein, J. Chem. Phys., 47, 2045 (1967)
- F. London, J. Phys. Chem. 46, 305 (1942)
- E.F. Haugh et J.O. Hirschfelder, J.Chem.Phys, 23, 1778 (1955)
- J.A. Pople, Trans. Faraday Soc., 49, 1375 (1953)
- H.C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., A 235 - 537 (1956)
- a) R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963)
- b) J.A.Pople et D.P. Santry, Mol. Phys., 7, 269 (1963)
- R. Hoffmann et R.B. Woodward, J.Am.Chem.Soc., 87, 2046 (1963)
- W.C. Herndon et L.H. Hall, Theoret.Chim.Acta, 7, 4 (1965)
- D.B. Chestnut, C.J. Fritchie et H.E. Simmons, J.Chem.Phys., 42, 1127 (1965)
- a) J.I. Musher et L. Salem, J. Chem. Phys., 44, 2943 (1966)
- b) J.N. Murrell, M. Randic et D.R. Williams, Proc. Roy. Soc., A 284 - 566 (1965)
- c) K. Fukui et H. Fujimoto, Bull. of the Chem. Soc. Japan, 41, 1989 (1968)
- M.B. Robin, R.R. Hart et W.A. Kuebler, J. Chem. Phys., 44, 2664 (1966)
- a) C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951)
- b) L. Salem : The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems (New-York, W.A. Benjamin, Inc)(1966), p.52
- L. Salem, J.Am.Chem.Soc. 90, 543 (1968)
- a) P.M. Morse et H. Feshbach : Methods of Theoretical Physics (New-York, McGraw-Hill Book Company, Inc.) (1953), chap.9.1.
- b)H.F. Hammett : Advanced Quantum Chemistry (Reading, Mass. : Addison-Wesley Publishing Company Inc.) (1965), p. 75.
- C.C.J. Roothaan, J. Chem. Phys., 19, 1445 (1951)
- R.B. Hermann, J. Chem. Phys., 42, 1027 (1963)
- R. Pariser et R.G. Parr, J.Chem. Phys., 21, 446 - 767 (1953)
- R.S. Mulliken, J. Chem. Phys., 46, 497 - 675 (1949)
- J. Hinze et H.H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc. 84, 840 (1962)
- A. Devaquet et L. Salem, J. Am. Chem. Soc., 91, 3793 (1969)
- K. Fukui, T. Yonezawa et C. Nagata, J. Chem. Phys., 20, 722 (1952) et 22,1433 (1954)
- L. Salem, Chemistry in Britain, 5. 449 (1969)
- G. Klopman, J. Am.Chem. Soc. 90, 223 (1968)
- a) E.C. Coyner et W.S. Hillman, J. Am.Chem.Soc., 71, 324 (1949)
- b) C.W. Smith, D.G. Norton et S.A. Ballard, ibid, 73, 5273 (1951)

- c) J.S. Meek, B.T. Poon, R.T. Merrow et S.J. Cristol, *ibid*, 74, 2669 (1962)
- 26 a) W.Rubin et A. Wassermann, *J. Chem. Soc.*, 2205 (1950)
- b) R.A. Brown, *Quart. Rev.*, 6, 63 (1952)
- c) B. Eisler et A. Wassermann, *J. Chem. Soc.*, 979 (1953)
- 27 C. Walling, *Free Radicals in Solution*, Footnote p. 188 (Wiley, New-York)(1951)
- 28 R.B. Woodward et T.J. Katz, *Tetrahedron*, 5, 70 (1959)
- 29 a) J.E. Bloor, P.N. Daykin et P. Boltwood, *Can. J. Chem.*, 42, 121 (1964)
- b) J.E. Bloor et N. Brearley, *ibid*, 43, 1761 (1965)
- 30 a) R. Pariser et R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 24, 250 (1956)
- b) J.A. Pople, *Proc. Phys. Soc. (London) A* 68, 81 (1955)
- 31 L. Paolini, *Nuovo Cimento*, 4., 410 (1956)
- 32 N. Mataga et K. Nishimoto, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)* 13, 140 (1957)
- 33 L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 553 (1968)
- 34 R. Hoffmann et R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4388 (1965)
- 35 W.C. Herndon et L.H. Hall, *Tetrahedron*, 3095 (1967)
- 36 K.S. Wiberg et W.J. Bartley, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 6375 (1966)
- 37 S.J. Cristol, W.K. Seifert et S.B. Soloway, *ibid*, 82, 2351 (1966)

CHAPITRE III - REACTIONS PHOTOCHEMISTIQUES

Introduction

Schématissant, on pourrait dire que l'étude des "excimères" est une zone de transition entre l'étude des interactions thermiques (entre molécules fondamentales) et celle des interactions photochimiques (entre une molécule fondamentale et une molécule excitée). Le terme "excimère" ¹ définit en effet un dimère excité qui n'est stable que dans cet état excité (un photodimère étant par contre stable dans l'état fondamental comme dans l'état excité). D'un point de vue historique si les interactions thermiques ont déjà fait l'objet de nombre de travaux, le domaine des interactions photochimiques (du moins au niveau des mécanismes réactionnels) fait quelque peu figure de parent pauvre. L'étude des excimères est déjà plus développée et deux points importants en émergent :

- 1) si l'on veut une bonne description des spectres électroniques, il s'avère nécessaire de tenir compte du recouvrement intermoléculaire ² puisque l'on travaille dans des zones (3 Å) où l'équilibre entre formes attractives et répulsives est fragile.
- 2) plus encore la seule interaction d'états excités (mais neutres) ne rend pas compte de spectres d'émission anormaux (solutions concentrées de benzène par exemple) ni de spectres d'absorption (ceux des paracyclophanes). La théorie doit comporter ³ une interaction de configuration entre les états excitoniques ("neutral excitation states") et les états résultant de transfert de charges ("charge resonance states") dont l'importance a d'ailleurs été soulignée expérimentalement ⁴.

Ces deux points se retrouvent lors de l'étude des réactions photochimiques. Le premier est familier puisqu'il joue déjà un rôle important dans l'étude des mécanismes thermiques. Le second, plus délicat, apparaît lorsque un électron est excité de j à k (les orbitales moléculaires ψ_j et ψ_k ... seront dorénavant écrites j et k afin d'alléger les formules) pour former le singulet A . L'interaction de A avec A' "répercute" l'excitation au niveau intermoléculaire en donnant l'état excité $\chi_{j \rightarrow k}^+$ (Figure III 1 établie dans le cas de systèmes A et A' identiques, les quantités $I_{kk'}$ et $I_{jj'}$ étant supposées négatives sans que cela grève la généralité du raisonnement). Cet état excité s'écrit :

$$\psi_1 \chi_{j \rightarrow k}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |j^+ \bar{j}^+ j^- \bar{k}^-| + |j^+ \bar{j}^+ k^+ \bar{j}^-| \right\} \quad (1)$$

La fonction ψ_1 , lorsque la séparation des systèmes A et A' croît et devient infinie, donne un mélange de configurations qui sont non seulement les configurations excitées $A^* + A'$ et $A + A'^*$ mais aussi les configurations de transfert de charge $A^+ + A'^-$ et $A^- + A'^+$. (Ce comportement est analogue à celui de l'orbitale moléculaire de H_2 qui se

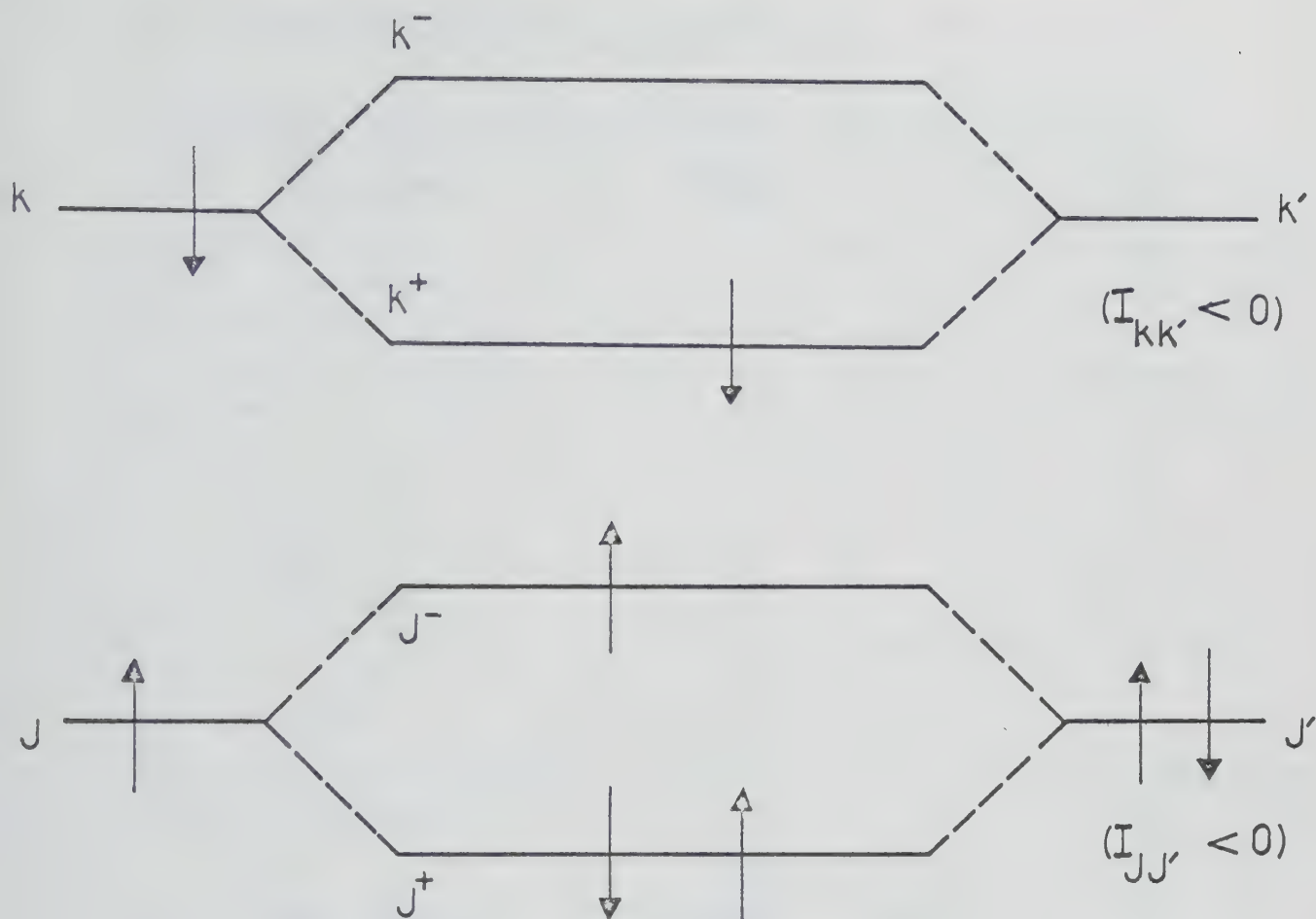


Figure III 1 : Etat excité intermoléculaire ($j^- \rightarrow k^+$) correspondant à l'état excité moléculaire ($j \rightarrow k$) dans le cas de molécules identiques

sépare en termes covalents et ioniques). La corrélation n'est donc pas simplement entre ψ_1 et $A^* + A'$ mais entre les systèmes séparés dans les quatre configurations $A^* + A'$, $A + A'^*$, $A^+ + A'^-$ et $A^- + A'^+$ d'une part et quatre combinaisons appropriées des fonctions "intermoléculaires" ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 et ψ_4 (représentées Figure III 2 dans le cas où le système global a un centre de symétrie) d'autre part.

Il apparaît donc nécessaire d'établir cette corrélation afin de savoir quel est exactement l'état intermoléculaire excité qu'il convient de faire intervenir dans le calcul de l'énergie d'interaction.

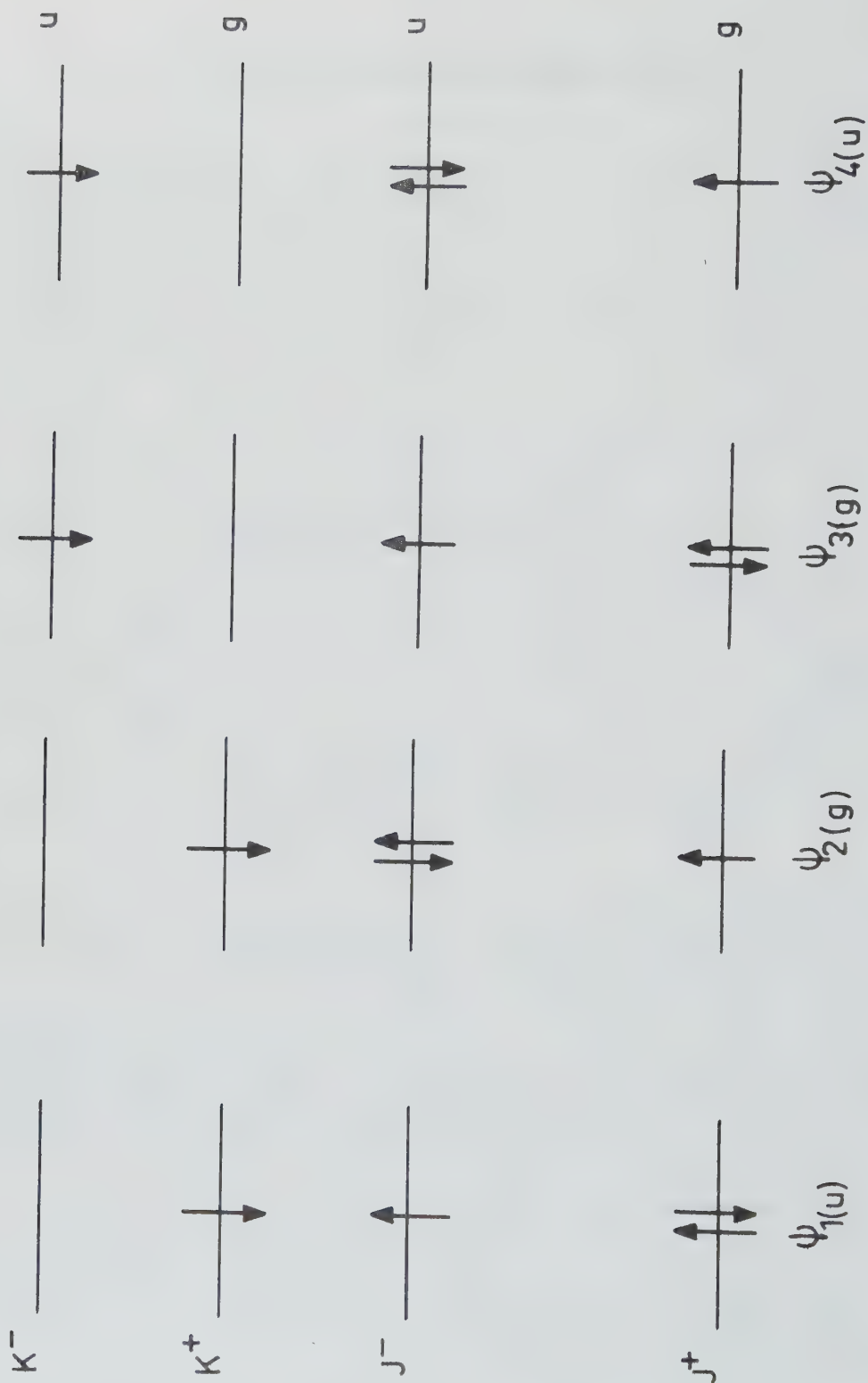


Figure III 2 : Fonctions intermoléculaires $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ dans le cas où le système composite (A, A') possède un centre de symétrie.

I - INTERACTION MOLECULE "FONDAMENTALE" - MOLECULE EXCITEE

1.1. Interaction de configuration entre les états excités intermoléculaires.

Dans le cas où le système global présente un centre de symétrie (Figure III 2) la répulsion interélectronique va mélanger les configurations du type u (ψ_1 et ψ_4) d'une part, celles du type g (ψ_2 et ψ_3) d'autre part. L'interaction de configuration "au premier ordre" entre les deux configurations quasi-dégénérées ψ_2 et ψ_3 va-t-elle conduire à une combinaison qui pourrait finalement avoir une énergie inférieure à ψ_1 ?

L'interaction de configuration entre ψ_1 et ψ_4 revient simplement à déterminer variationnellement les coefficients a et b qui minimisent l'énergie de la combinaison $a\psi_1 + b\psi_4$.⁵ Le déterminant habituel peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{vmatrix} E_0 + (\epsilon_K - \epsilon_j) + \delta - \frac{1}{2}\alpha + I - E & \delta + \frac{1}{2}\alpha \\ \delta + \frac{1}{2}\alpha & E_0 + (\epsilon_K - \epsilon_j) + \delta - \frac{1}{2}\alpha - I - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

Dans ce déterminant la notation $\langle jk | jk \rangle$ désigne par exemple l'intégrale de Coulomb

$$\langle jk | jk \rangle = \int j(1) \cdot k(2) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot j(1) k(2) d\tau_1 d\tau_2$$

et les divers symboles s'explicitent de la manière suivante : (E_0 étant l'énergie totale des molécules non excitées $A + A'$)

$$\begin{cases} I = I_{jj} + I_{kk} & (\text{négatif dans le cas de la Figure II.1}) \\ \alpha = \langle jk' | jk' \rangle \\ \delta = -\frac{1}{2} \langle jk | jk \rangle + \langle jk | kj \rangle - \langle jk' | kj' \rangle \end{cases} \quad (3)$$

La quantité δ contient les interactions de Coulomb et d'échange entre un électron dans j et un autre dans k ainsi que l'interaction entre les dipôles de transition $\langle jk |$ sur A et $|k'j' \rangle$ sur A'. Les racines de (3) s'écrivent :

$$E = E_0 + (\epsilon_K - \epsilon_j) + \left(\delta - \frac{1}{2}\alpha \right) \pm \left\{ I^2 + \left(\delta - \frac{1}{2}\alpha \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (4)$$

. lorsque les molécules sont assez éloignées l'une de l'autre pour que le recouvrement soit effectivement négligeable les termes diagonaux du déterminant (2) sont identiques et les combinaisons adéquates sont simplement :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 \pm \psi_4) \quad (5)$$

La combinaison positive, d'énergie inférieure, corrèle à l'infini avec l'état excitonique $(A^*, A') - (A, A'^*)$ alors que la combinaison négative, d'énergie supérieure, correspond au mélange des combinaisons de transfert de charge : $(A^+, A'^-) - (A^-, A'^+)$. La séparation entre ces deux combinaisons (5) est :

$$2 \langle \psi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \psi_4 \rangle = 2 \left(\delta + \frac{1}{2} \alpha \right) \quad (6)$$

elle ne dépend de R que par α (énergie de polarisation) et par $\langle jk' | kj' \rangle$ (interaction entre les dipôles de transition).

- lorsque les molécules se rapprochent, S_{rr} , donc S_{jj} , et par conséquent $|I|$ ne sont plus négligeables. La courbe d'énergie de la plus petite racine descend (Figure III 3 pour $I < 0$), alors que la fonction d'onde correspondante acquiert de plus en plus de caractère ψ_1 au détriment du caractère ψ_4 . En même temps la racine supérieure s'élève, sa fonction d'onde tendant vers ψ_4 .

L'interaction de configuration entre ψ_2 et ψ_3 découle de l'étude précédente, $I_{jj} + I_{kk}$, étant simplement remplacé par $I_{jj} - I_{kk}$. Cette quantité est toujours petite, aux grandes distances parce que les recouvrements sont négligeables, aux faibles distances parce qu'elle est la différence de deux quantités voisines. A toutes les distances, les combinaisons correctes sont représentées par :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 \pm \psi_3) \quad (7)$$

et les courbes correspondantes sont séparées par : $2(\delta + \frac{1}{2} \alpha)$; cette quantité varie lentement avec R de sorte que les courbes restent grossièrement parallèles (Figure III 3). Dans le cas d'excitations triplet les résultats sont similaires avec $\delta = -\frac{1}{2} \langle jk | jk \rangle$.

De cette étude on peut tirer la conclusion que l'état intermoléculaire excité est, dans la région des distances faibles (qui est le domaine "réactionnel"), bien représenté par la configuration excitée ψ_1 dans laquelle l'électron quitte la plus haute orbitale intermoléculaire occupée et se fixe dans l'orbitale inoccupée la plus basse. L'interaction de configuration n'introduit dans cet état qu'une faible quantité de ψ_4 . L'équation (4) montre :

- a) qu'aux grandes distances l'énergie de stabilisation, essentiellement excitonique, est due à l'interaction des dipôles de transition. On a en effet :

$$E = E_0 + \epsilon_k - \epsilon_j + 2\delta = E^* + 2\delta \quad (8)$$

E^* désignant alors l'énergie des paires séparées $A^* + A'$.

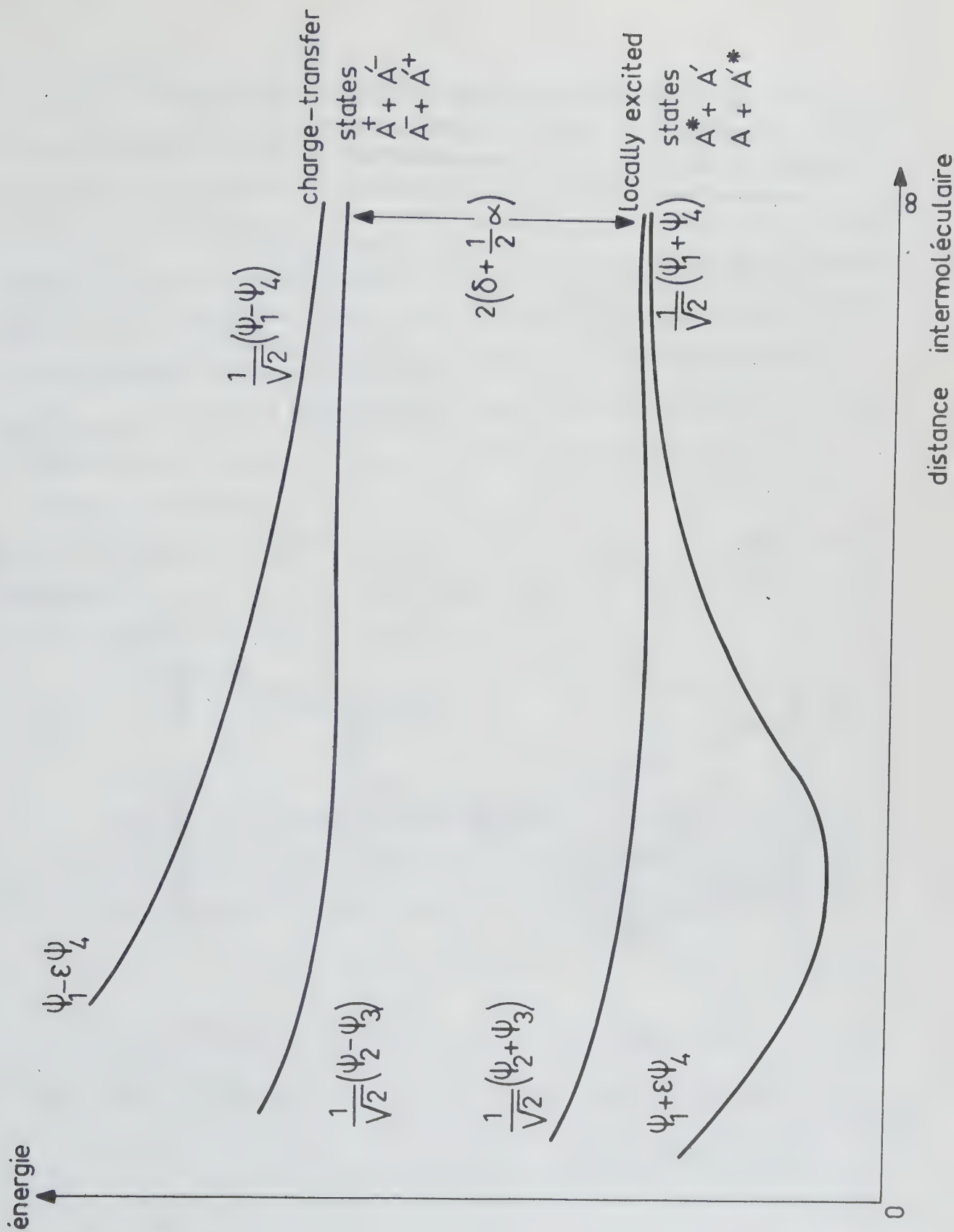


Figure III 3 : Diagramme de corrélation entre les états "intermoléculaires" du système composite (A,A') et les états des systèmes séparés.

- b) qu'aux courtes distances la stabilisation est proportionnelle au recouvrement via le terme en I (qui est beaucoup plus grand que δ).

Lorsque les molécules A et A' sont différentes (ou qu'elles sont identiques sans que le système global présente un centre de symétrie) l'interaction de configuration conduit à un déterminant 4×4 . Deux cas se différencient qui dépendent de la position qu'occupent les orbitales j' et k' de A les plus voisines de j et k :

- a) si $\epsilon_{j'} - \epsilon_j > 0$ et $\epsilon_{k'} - \epsilon_k > 0$ (cas 1), l'état intermoléculaire excité ψ_1 correspond à l'excitation d'un électron de χ_j^0 , sur $\chi_{k'}^0$. Quoique cet état intermoléculaire corrèle, lorsque les molécules sont séparées, avec l'état excité $A^*(j \rightarrow k) + A'$, dans la région du recouvrement il possède essentiellement un caractère d'état de transfert de charge A^-, A'^+ .
- b) si $\epsilon_{j'} - \epsilon_j < 0$ et $\epsilon_{k'} - \epsilon_k > 0$ (cas 2) le caractère de l'état intermoléculaire excité $\chi_j^0 \rightarrow \chi_{k'}^0$ correspond, à toute distance, à celui des systèmes séparés $A^* + A'$.

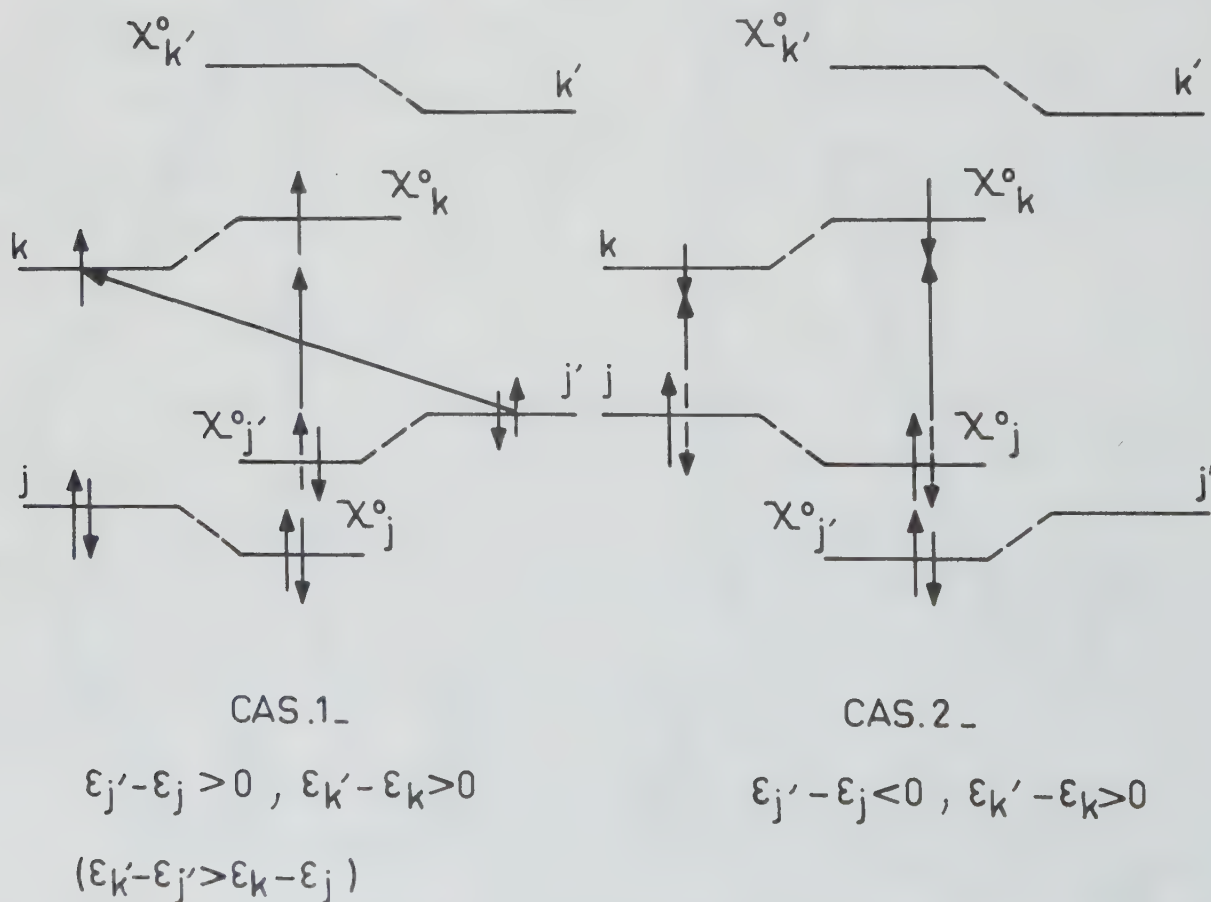


Figure III 4 : Etats excités intermoléculaires correspondant à l'état excité moléculaire $(j \rightarrow k)$.

Le calcul montre que dans les deux cas, lorsqu'on inclut la répulsion électronique, l'état le plus bas reste essentiellement de type ψ_1 (appendice A). Il faut cependant noter que l'on ne considère point ici le cas où l'état excité le plus bas de A ne correspond pas à la plus basse énergie d'excitation monoélectronique dans les orbitales moléculaires de A (exemple du naphthalène).

L'énergie d'interaction devrait alors être évaluée à la fois pour cet état excité le plus bas et pour celui (ou ceux) correspondant à la plus petite énergie d'excitation monoélectronique. Ainsi pour la naphthalène un premier calcul mettrait en jeu l'état intermoléculaire : $\chi_4^- \rightarrow \chi_6^+ + \chi_5^- \rightarrow \chi_7^+$ correspondant à l'état excité le plus bas (1L_b) de la molécule isolée, tandis que le second porterait sur l'état intermoléculaire $\chi_5^- \rightarrow \chi_6^+$ qui correspond à l'état 1L_a de plus basse énergie d'excitation monoélectronique.

1.2. Energie d'interaction

Le calcul de la variation de l'énergie d'interaction ΔE_{int} due à l'excitation $A^* + A'$ (par rapport au cas où les deux molécules sont dans leur état fondamental) peut donc être effectué en utilisant ψ_1 (configuration schématisée par les figures III 1 et III 4). Deux remarques sont utilisées pour ce calcul :

a) la première concerne les termes du type

$$a_{jj'} \cdot a_{jk'} \cdot \langle k_j' | k k' \rangle \quad (9)$$

Ces termes sont déjà d'ordre 2 par le produit des coefficients $a_{jj'}$ et $a_{jk'}$. Tout ordre de petitesse supplémentaire (en particulier tout recouvrement d'orbitales différentes, appartenant ou non à la même molécule) dans l'intégrale $\langle k_j' | k k' \rangle$ ne pourrait que rendre (9) négligeable. Toutes les intégrales qui entrent dans de tels termes seront écrites :

$$\langle ab' | cd' \rangle = \delta_{ac} \cdot \delta_{bd'} \cdot \langle ab' | ab' \rangle \quad (10)$$

(Ainsi de l'ensemble des termes (9) on ne gardera que le terme $j'=k'$, donc $a_{jj'}^2 \cdot J_{kj'}$).

b) la seconde approximation a déjà été utilisée dans le chapitre II ; j désignant une orbitale occupée dans l'état fondamental de A et k' une orbitale inoccupée de l'état fondamental de A' les termes en $S_{jk'}^2$ et en $I_{jk'} S_{jk'} / \epsilon_{k'} - \epsilon_j$ seront négligés devant les termes en $(I_{jk'} / \epsilon_{k'} - \epsilon_j)^2$.

a) molécules identiques

Dans ces conditions on peut décrire la variation (ΔE_{int}) de l'énergie d'interaction E_{int} (chapitre II) de deux molécules identiques A + A lorsque l'une d'elles est excitée par :

$$\text{si } I_{jj'} < 0, I_{kk'} < 0, \begin{cases} {}^3\Delta E_{\text{int}} = (\epsilon_{k'} - \epsilon_k) - (\epsilon_{j'} - \epsilon_j) - (\langle j-k' | j-k' \rangle - \langle jk | jk \rangle) \\ {}^1\Delta E_{\text{int}} = {}^3\Delta E_{\text{int}} + 2(\langle j-k' | k'j \rangle - \langle jk | kj \rangle) \end{cases} \quad (11)$$

Le développement de (11) au niveau atomique (en utilisant l'approximation "ZDO" du recouvrement différentiel nul) conduit à l'expression :

$${}^3\Delta E_{\text{int}} = - \left\{ \left| \sum_{(rr')} c_{jr} c_{j'r'} \eta_{rr'} \right| + \left| \sum_{(rr')} c_{kr} c_{k'r'} \eta_{rr'} \right| \right\} \quad (12 \text{ a})$$

$$+ \sum_{rr'} (c_{kr}^2 - c_{j'r}^2) \frac{\Delta q_{rr'}}{R_{rr'}} - \sum_{(rr')} (c_{kr}^2 - c_{j'r}^2) \eta_{rr'} S_{rr'} \quad (12 \text{ b})$$

$$+ \sum_{j' \neq j} \frac{\left(\sum_{(rr')} c_{jr} c_{j'r'} \eta_{rr'} \right)^2}{\epsilon_{j'} - \epsilon_j} - \sum_{j' \neq k} \frac{\left(\sum_{(rr')} c_{kr} c_{k'r'} \eta_{rr'} \right)^2}{\epsilon_{j'} - \epsilon_k} \quad (12 \text{ c})$$

$$+ \frac{1}{2} (\langle jk | jk \rangle - \langle jk' | jk' \rangle) + \text{termes croisés} \quad (12 \text{ d})$$

(Ces termes croisés qui sont le produit d'intégrales de recouvrement et de Coulomb ont été testés dans la photodimérisation des stéroïdes ⁵. La plupart d'entre eux ne donnent que des quantités très faibles ~ 0,1 kcal/mole à la variation de l'énergie d'interaction. Ils ont par conséquent été omis. L'appendice B donne donc les termes croisés dont la contribution peut atteindre 1kcal/mole).

$${}^1\Delta E_{\text{int}} = {}^3\Delta E_{\text{int}} - (\langle jk | kj \rangle + \langle jk' | k'j \rangle) + \text{termes croisés} \quad (13)$$

Cette différence inclut donc à la fois une intégrale d'échange "locale" et une intégrale d'échange "intermoléculaire". On reviendra sous peu sur ce point. Lorsque l'on passe au cas $I_{jj'} < 0$ mais $I_{kk'} > 0$, l'équation (12) reste valable alors que dans (13) le signe change devant l'intégrale $\langle jk' | k'j \rangle$

Le point le plus important dans ces formules est manifestement la contribution linéaire (12a) qui va produire une diminution substantielle de l'énergie d'interaction. Quand les molécules sont identiques (ou quand elles sont différentes avec une dégénérescence accidentelle entre j ou k et une orbitale quelconque j'), ce terme dépend de l'interaction entre l'orbitale j qui perd l'électron et son homologue j' d'une part, entre l'orbitale ψ_k qui reçoit l'électron et son homologue k' d'autre part. L'abaissement d'énergie par rapport à l'interaction entre molécules "fondamentales" provient donc d'un double effet.

- a) l'abaissement d'énergie de l'électron excité qui est stabilisé dans l'orbitale intermoléculaire k^+ (trois électrons en tout sont donc stabilisés).
 b) la destabilisation de la "cavité" laissée par cet électron dans l'orbitale j^- .

Dans (12b) le premier terme représente la modification de la distribution des charges nettes dans la molécule excitée. Ajouté au terme (38c, chapitre II) il donne l'interaction entre les nouvelles charges nettes.

Le terme (12d) qui peut s'écrire :

$$\frac{1}{4} \left(\langle jk | jk \rangle + \langle j'k' | j'k' \rangle \right) - \frac{1}{2} \langle jk' | jk \rangle$$

résulte du fait que dans le dimère, l'électron excité, bien qu'initialement projeté dans l'orbitale k de la première molécule appartiendra en fait au système global. Il ressent autant l'effet de l'électron j' que de l'électron j . La même explication est valable pour (13).

Il faut insister sur le fait que les formules (12) et (13) ne sont valables que dans la région où l'interaction due au recouvrement est assez importante pour que la description en orbitales intermoléculaires soit valide. Aux longues distances les formules n'ont plus de sens. Le fait que la distance d'approche doive être dans la zone intermédiaire (5 à 8 u.a) ne contredit cependant en aucune manière l'hypothèse selon laquelle le recouvrement est petit devant l'unité (ce qui justifie le développement en puissances de $S_{rr'}$). On a vu (Figure II 4, chapitre II) en effet que le recouvrement $p_{\sigma}p_{\sigma}$ n'excédait jamais 0.27.

b) cas des molécules différentes

Pour deux molécules $A + A'$ dont l'une est excitée, les deux cas de la figure III 4 se différencient :

$$\begin{aligned} \text{cas 1} \quad \Delta E_{int} = & \sum_{(m')} (c_{j'm'}^2 - c_{k'm'}^2) \eta_{m'} S_{rr'} + \sum_{m'} (c_{k'm'}^2 \Delta q_{r'} - c_{j'm'}^2 \Delta q_r) \cdot \frac{1}{R_{rr'}} \\ & + \sum_j \frac{\left(\sum_{(m')} c_{jr} c_{j'r'} \eta_{m'} \right)^2}{\epsilon_j - \epsilon_{j'}} - \sum_{j'} \frac{\left(\sum_{(m')} c_{kr} c_{k'r'} \eta_{m'} \right)^2}{\epsilon_{j'} - \epsilon_k} \\ & + (\epsilon_j - \epsilon_{j'}) + (\langle jk | jk \rangle - \langle kj' | kj' \rangle) + \text{termes croisés} \end{aligned} \quad (14)$$

$$1 \Delta E_{int} = \Delta E_{int} - 2 (\langle jk | kj \rangle - \langle kj' | j'k \rangle) \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \text{cas 2} \quad \Delta E_{int} = & \sum_{(m')} (c_{j'm'}^2 - c_{k'm'}^2) \eta_{m'} S_{rr'} + \sum_{m'} (c_{k'm'}^2 - c_{j'm'}^2) \Delta q_r \cdot \frac{1}{R_{rr'}} \\ & + \sum_{j'} \frac{\left(\sum_{(m')} c_{jr} c_{j'r'} \eta_{m'} \right)^2}{\epsilon_{j'} - \epsilon_j} - \sum_{j'} \frac{\left(\sum_{(m')} c_{kr} c_{k'r'} \eta_{m'} \right)^2}{\epsilon_{j'} - \epsilon_k} \\ & + \text{termes croisés} \end{aligned} \quad (16)$$

Cette formule n'est en définitive que la formule (12) dans laquelle le terme linéaire (12a) et le terme de Coulomb (12d) ont disparu (les sommations couvrant tous les j' sans exception). Hormis les termes en Δq toutes les contributions sont du second ordre. On peut cependant voir de suite qu'une réaction photochimique sera favorisée (via une variation ΔE_{int} fortement négative) si :

- a) il y a une forte interaction entre l'orbitale j (qui perd l'électron) et une orbitale j' de la seconde molécule d'énergie voisine mais plus faible (forte destabilisation de la cavité).
- b) il y a une forte interaction entre l'orbitale (qui recueille l'électron) k et une orbitale j' de la seconde molécule d'énergie voisine mais plus forte (forte stabilisation de l'électron excité).

Ces deux particularités ont été mentionnées lors de l'étude des lois de Woodward - Hoffmann (Chapitre I), elles peuvent "inverser" les lois et correspondre à des réactions photochimiques "permises" bien qu'elles mettent en jeu $4q+2$ électrons. Pour ce cas 2, la différence entre les énergies d'interaction triplet et singulet s'annule dans le cadre des approximations utilisées. La différence est en effet donnée par :

$$\Delta E_{\text{int}} - \Delta E_{\text{int}}^{\text{S}} = 4 \cdot \frac{I_{jj'}}{\epsilon_{j'} - \epsilon_j} \cdot \frac{I_{kk'}}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} \cdot \langle jk' | k_j' \rangle \quad (17)$$

terme croisé entre un coefficient d'ordre S^2 et l'énergie d'interaction entre les dipôles de transition $j \rightarrow k$ et $j' \rightarrow k'$ (terme en $1/R^3$) ; ce terme est en général petit sauf dans les cas où une quasi-dégénérescence peut amener des dénominateurs petits donc une différenciation singulet-triplet.

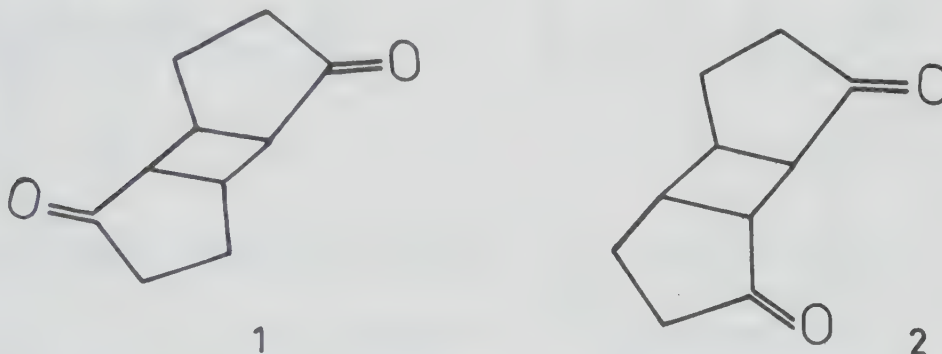
En conclusion, le formalisme SCF amène, par rapport aux méthodes Hückel ⁶, deux améliorations. La première, déjà notée dans le second chapitre, est l'apparition des termes d'interaction électrostatique entre charges nettes et, plus précisément, entre les nouvelles charges nettes nées de l'excitation d'une molécule (ce qui en plus permet de calculer quelle est la molécule dont l'excitation serait la plus bénéfique). La seconde est que la méthode SCF permet de distinguer les énergies d'interaction singulet et triplet issues de la même excitation monoélectronique. La différence entre ces énergies peut atteindre 1 eV ⁵ et peut être utile à la compréhension des comportements photochimiques différents des triplets et des singulets. Il est remarquable que la théorie puisse, comme on va le voir, rendre compte quantitativement de la nature des dimères stables dans la dimérisation de composés aussi compliqués que les stéroïdes. ⁵

II - PHOTODIMERISATION DES ENONES ET DES DIENONES CYCLIQUES

2.1. Vue d'ensemble sur les études expérimentales

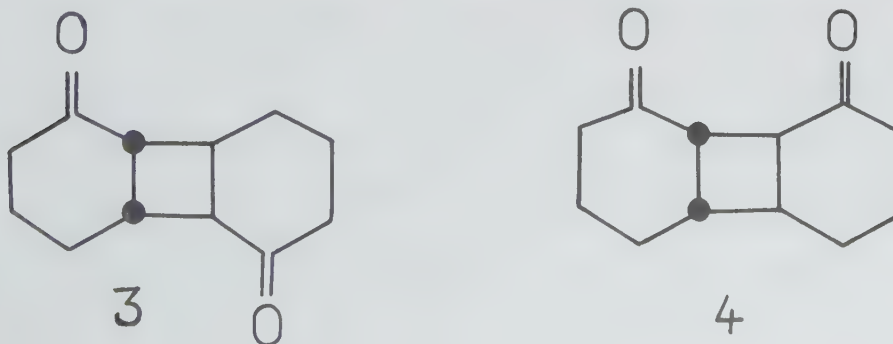
2.1.1. Les études les plus détaillées qui ont été effectuées sur les énones cycliques concernent la cyclopenténone, la cyclohexénone et l'isophorone. D'un point de vue "électronique" les photodimérisations sont produites par la combinaison d'une molécule excitée dans un état triplet (la nature de ce triplet restant ambiguë) avec une molécule "fondamentale". Au point de vue "stéréochimique" ces réactions ne sont pas stéréospécifiques ni même stéréosélectives puisqu'elles conduisent en général à un mélange d'au moins deux dimères (tête à tête et tête à queue).

- la cyclopenténone ⁷ conduit ainsi à deux isomères (cis, anti, cis), tête à queue (1) et tête à tête (2)



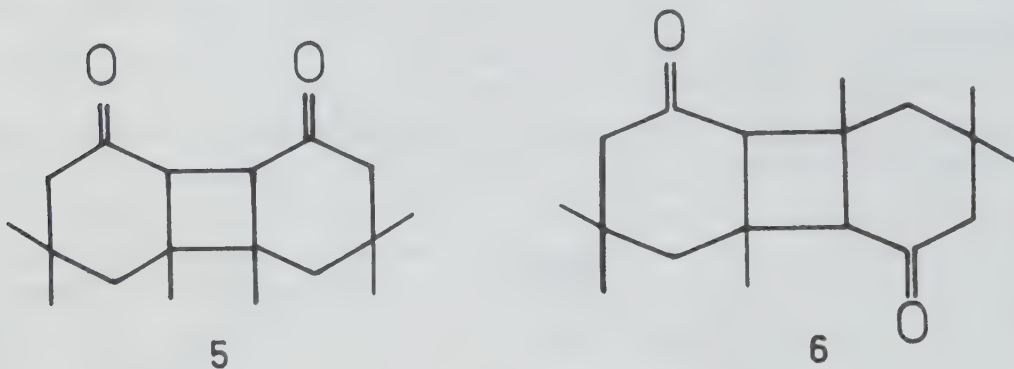
Cette réaction est très rapide puisqu'elle est compétitive avec le quenching par le pipérylène. Elle est due à un état triplet ⁸, et, en particulier, est sensibilisée par la xanthone ($E_T = 74.2$ kcal/mole) ⁹ sans l'être par la benzophénone ($E_T = 69$). Les effets du solvant dépendent de la concentration en cyclopenténone ; dans tous les cas cependant le rapport 2/1 est inférieur à l'unité.

- la cyclohexénone ¹⁰ conduit à 2 dimères (3) et (4) ; la réaction est sensibilisée par l'acétophénone ($E_T = 73$ kcal/mole), par la benzophénone ($E_T = 69$ kcal/mole), par le naphthalène ($E_T = 61$) (mais dans ce dernier cas l'intervention d'états singulet est avancée)



Lorsque la polarité du solvant augmente, le produit ayant un dipôle permanent fort est favorisé. Ainsi le rapport (3)/(4) diminue de 2.3 dans le benzène à 0.65 dans le méthanol. Cette réaction procède par un état triplet, sans qu'en plus intervienne un singulet, état triplet qui serait $\pi \rightarrow \pi^*$ ¹⁰.

. L'isophorone donne plusieurs dimères ¹¹ : tête à tête (5), (cis-anti-cis ou cis-syn-cis) et tête à queue (6) (cis-anti-cis et cis-syn-cis en quantités égales).



Le point intéressant concerne les effets de solvant. Quand on passe du cyclohexane à l'acide acétique :

- a) le rendement total passe de 35 % à 95 %
- b) la vitesse de formation de (6) est multipliée par 3 alors que celle de (5) l'est par 50.

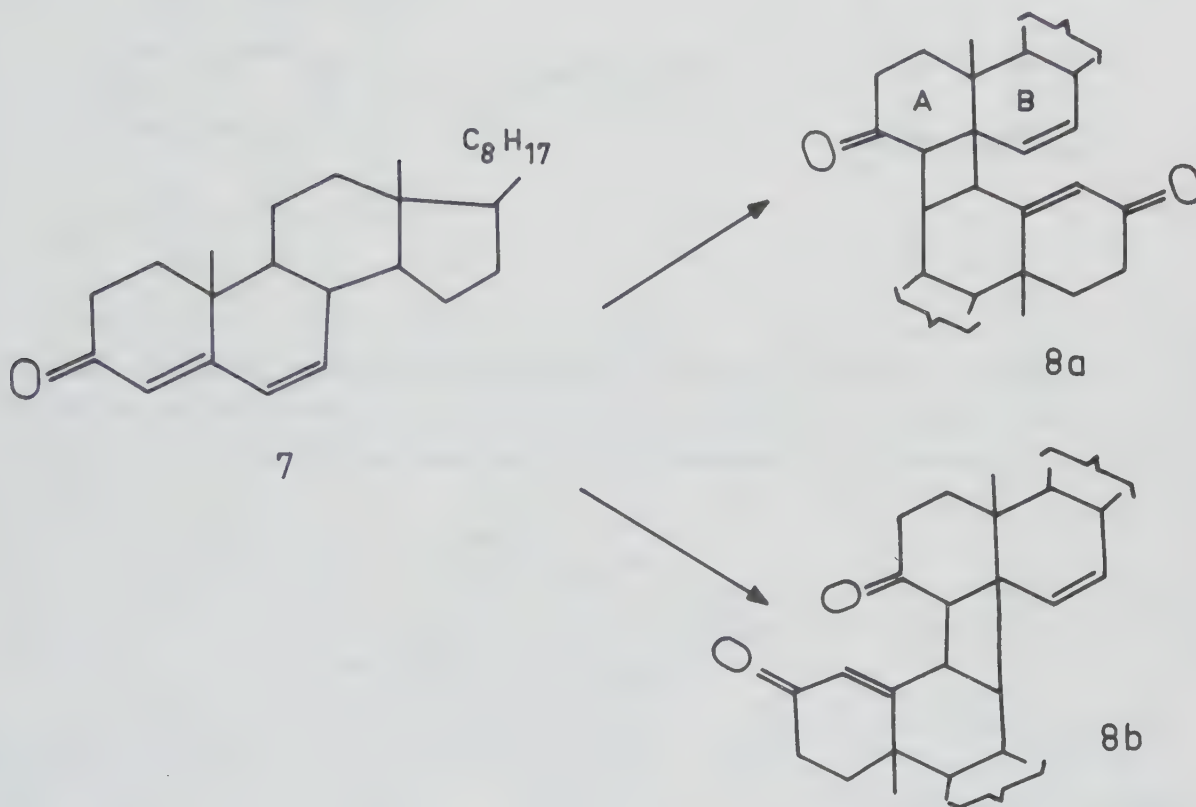
Les effets de solvant classiques semblent insuffisants pour tenir compte d'un tel facteur de vitesse. L'irradiation directe produirait deux espèces triplets conduisant l'une à (5) l'autre à (6). Ces deux triplets ne seraient pas dans le même "triplet manifold" et seraient des isomères structuraux ou géométriques.

2.12. De l'étude de la photodimérisation des diénones stéroïdales se dégage une idée force : la remarquable stéréospecificité de la réaction. Cette propriété peut être mise en lumière par deux séries d'exemples.

Stéroïdes à squelette de 4.6 dien-3-one

La Δ^{4-6} cholestadien-3-one (7) ne conduit qu'à un seul dimère dont la structure n'est pas encore établie ¹². Ce dimère résulte de l'addition de la liaison $\alpha\beta$ (de la molécule excitée) sur la liaison moins "encombrée" $\gamma\delta$ (de la molécule "fondamentale") sans que l'on puisse dire si cette addition se fait "tête à queue" (8a) (les deux carbonyles sont alors séparés par un nombre impair d'atomes de carbone) ou tête à tête (8b) (les deux carbonyles sont alors séparés par un nombre pair d'atomes de carbone). (La réaction inverse (8) $\rightarrow$ (7) qui s'apparente à une réaction de Michael semblerait trancher en faveur de (8a)).

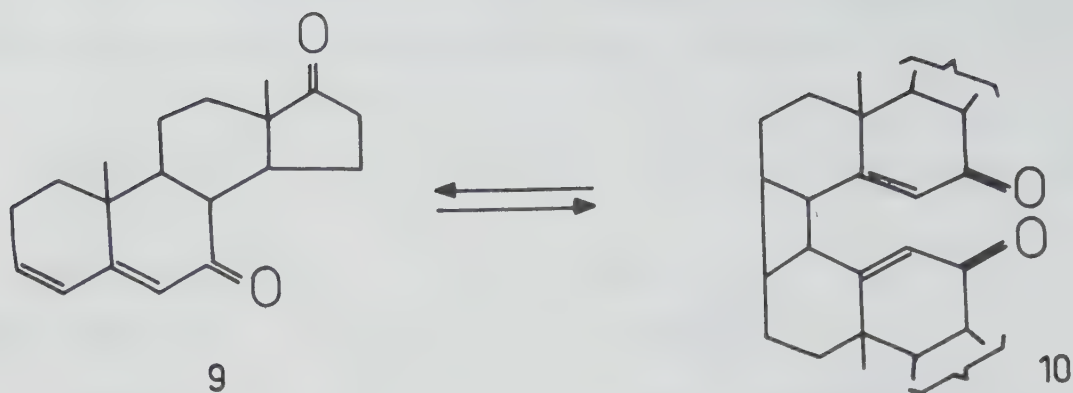
D'une manière analogue l'irradiation (à une longueur d'onde supérieure à 3.000 Å) du propionate de Δ^{4-6} androstadien-3-one-17 β -ol conduit à un unique dimère parmi les 20 dimères possibles¹³. 98% du produit de départ sont retrouvés inchangés ou



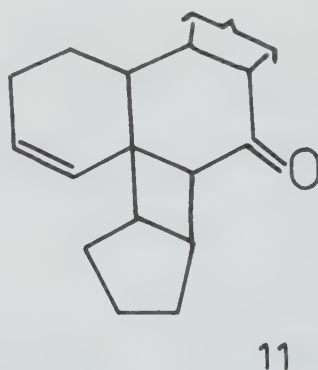
transformés en dimère ; la composition de l'équilibre photostationnaire est (dans un solvant benzène-dioxane) de 31% de monomère et 69% de dimère. Sans être déterminée la structure de ce produit est cernée en 8 possibilités : formes "tête à queue" et "tête à tête" (absolument analogues à (8a) et (8b)), fusions "cis ou trans" des cycles A et B, position "syn ou anti" des stéroïdes par rapport au cycle cyclobutanique.

Stéroïdes à squelette de 3.5. dien-7-one

L'irradiation de la Δ^{3-5} androstadien-7-17-dione (9) ne donne qu'un seul dimère¹⁴
 Ici l'addition met en jeu les liaisons $\gamma\delta$ des deux molécules de départ ; la concentration de molécules photoexcitées étant faible par rapport à celle des molécules dans leur état fondamental (solutions 0.1 M) il semble raisonnable de supposer que le processus de dimérisation met en jeu une molécule de chaque type. Les conditions stériques jouent manifestement un rôle très important tant au niveau du chromophore qu'au niveau de son environnement.

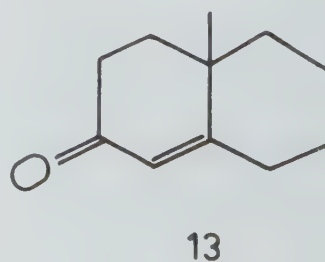
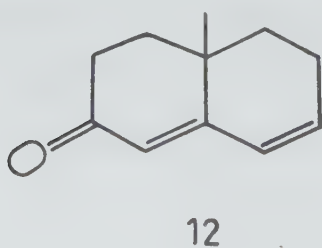


- 1) Le site privilégié d'excitation semble être la liaison double $\alpha\beta$. Il ne peut être atteint par la seconde molécule (9) dans son état "fondamental" alors qu'une molécule de cyclopentène s'y fixe pour donner (11)



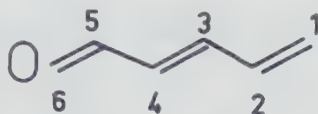
Les deux molécules "se contentent" d'une addition mettant en jeu les liaisons $\gamma\delta$. Ce point de vue s'appuie sur le fait que l'addition du cyclopentène et la dimérisation des 3.5. diène-7-ones sont plus lentes que les réactions correspondantes des 4.6. diène-3-ones.

- 2) Un second point qui met en relief le rôle du système entourant le chromophore est le fait que ni la 9-méthyl-6 déhydro Δ^4 -3octalone (12), ni la 9 méthyl-octalone (13) ne donnent de dimères (on obtient seulement des produits de poids moléculaire élevé même après exclusion de toute trace d'oxygène)¹⁵



2.2. Etude théorique de la photodimérisation des diénones stéroïdales

La première question à laquelle il faut répondre est la nature de l'état excité qui intervient dans la dimérisation. Pour le squelette diénonique (14) l'état excité le plus bas est certainement le triplet $\pi \rightarrow \pi^*$



14

En effet les énones tant par leur comportement chimique^{10,16} que par le calcul théorique (acroléine¹⁷) laissent à penser que leurs triplets $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ sont très voisins. (Ce point sera développé dans la deuxième partie de cette thèse). L'addition d'une nouvelle liaison double à la chaîne conjuguée va promouvoir la plus haute orbitale liante relativement à l'orbitale n de l'oxygène (le calcul suggère une élévation de 0.9ev quand on passe de l'acroléine à l'hexadiénone).

Le singulet le plus bas est certainement de nature $n \rightarrow \pi^*$. La bande d'absorption du singulet $\pi \rightarrow \pi^*$ se trouve en effet à des énergies (2850 Å $\sim$ 4.3ev) nettement supérieures à celle du singulet $n \rightarrow \pi^*$ (3860 Å $\sim$ 3.2ev)¹⁸.

La réaction peut donc en principe se produire soit par le triplet $\pi \rightarrow \pi^*$, soit par le singulet $n \rightarrow \pi^*$, les molécules étant en effet irradiées avec une lampe mercure-haute pression ($\lambda > 3000$ Å, voisine de 3130 Å) le singulet $\pi \rightarrow \pi^*$ semble improbable, même si des réactions dans un état excité (de spin donné) plus élevé ne peuvent pas toujours être exclues. Ainsi on connaît des réactions provoquées par des triplets élevés¹⁹ tandis que la photoisomérisation du benzène en benzène de Dewar semble intervenir dans l'état $^1B_{1u}$ plutôt que dans l'état $^3B_{1u}$ et est par conséquent compétitive avec la désactivation sans radiation vers l'état singulet le plus bas. (Il faut cependant noter que cette isomérisation ne requiert aucune collision moléculaire)²⁰.

Dans cette étude on suppose que le triplet $\pi \rightarrow \pi^*$ est responsable de la dimérisation. Comme on l'a déjà fait remarquer (chapitre I), on peut objecter qu'une réaction triplet qui doit se faire en deux phases (inversion de spin) ne peut suivre des trajets réactionnels calculés dans l'hypothèse d'un mécanisme concerté. Il semble cependant bien établi⁵ note 29, 21 qu'une addition dans l'état triplet peut être gouvernée stéréospécifiquement par l'interaction des orbitales, le produit étant déjà "prédéterminé" au moment où intervient le croisement inter-système vers l'ensemble (vibrationnel) du singulet fondamental. Enfin, on peut supposer de plus que ce triplet $\pi \rightarrow \pi^*$ garde une géométrie

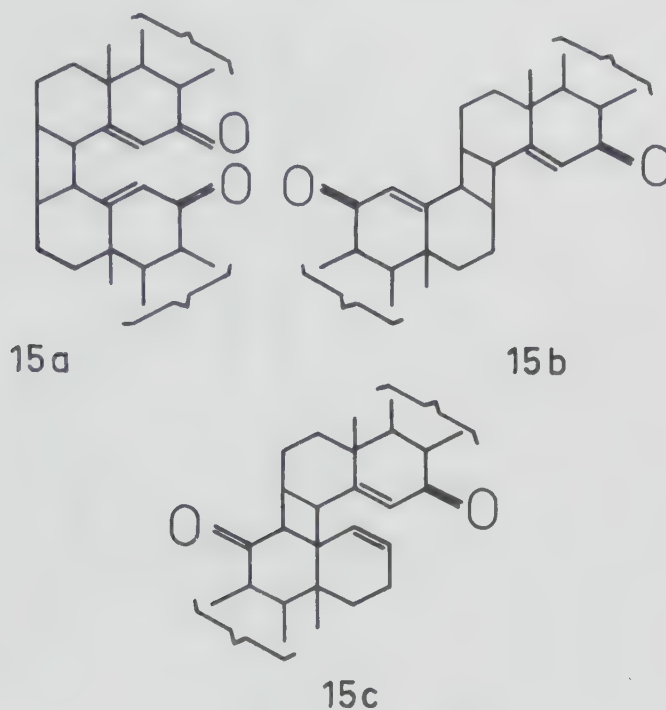
quasi-plane à cause du caractère fortement délocalisé de l'excitation et surtout des contraintes stériques dues aux nombreux cycles. Dans ces conditions l'énergie d'interaction entre deux $\beta\delta$ hexadiénones (dont l'une est excitée $\pi \rightarrow \pi^*$) a été calculée par la méthode précédemment développée. Cinq configurations d'approche ont été sélectionnées, qui correspondaient soit à une énergie d'interaction favorable, soit à un dimère stériquement "viable".

- . l'interdiction "stérique" est supposée intervenir quand la distance entre des hydrogènes non liés (calculée sur les modèles Dreiding) est plus petite que 1.5 Å. Cette distance peut sembler quelque peu arbitraire, elle est cependant la limite entre les distances permises (1.6 Å) dans les dimères observés et les distances apparemment "intolérables" (1.4 Å) dans les dimères stériquement défendus ⁵ note 31. Dans les cristaux la distance minimale séparant les hydrogènes non liés est ~ 1.8 Å. Il semble probable, même si à l'heure actuelle il est difficile d'évaluer les interactions de Van der Waals entre les coeurs σCH , que dans les dimères les distorsions puissent permettre une relaxation de 0.2 Å à partir de cette valeur.
- . toutes les additions sont supposées se produire de manière "suprafaciale" par rapport aux deux doubles liaisons actives (lois de Woodward-Hoffmann) avec formation de dimères cis-anti-cis ou cis-syn-anti (ces derniers semblent cependant au vu des modèles stériquement improbables).
- . le tableau I donne les deux liaisons en formation ayant une longueur de 5 u.a., la répartition en termes de recouvrement, électrostatiques et croisés, de la variation d'énergie d'interaction dans l'excitation triplet. Les énergies totales d'interaction entre molécules "fondamentales": E_0 , dans l'excitation singulet $\pi \rightarrow \pi^*$: 1E , dans l'excitation triplet: 3E y sont aussi mentionnées ainsi que les conditions stériques de formation.

1) Etude de la photodimérisation de (9)

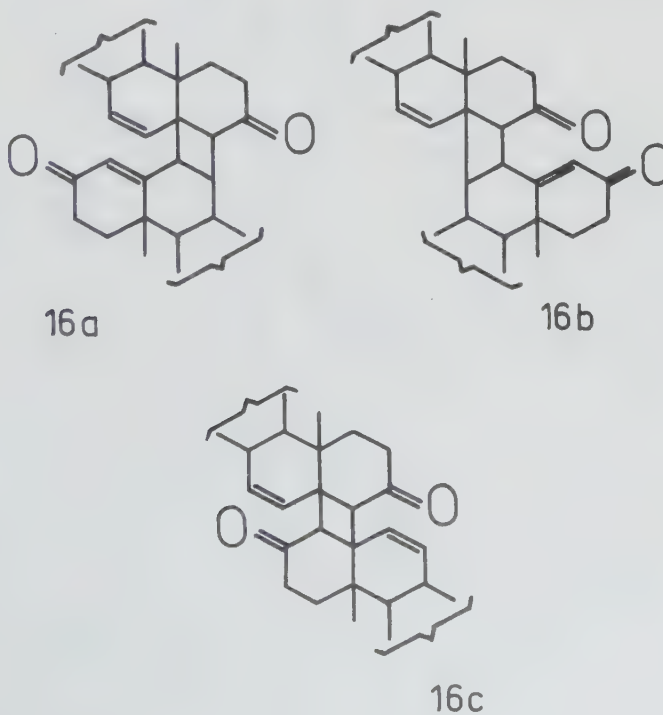
Les seuls dimères stériquement permis sont les adducts (11'.22') (15a) et (12'.21') (15b). Un adduct (14'.23') (15c) serait la meilleure possibilité énergétique mais il n'est pas permis par l'environnement stérique. Les figures III 5 et III 6 représentent les photographies de (15a) et (15c) et mettent en évidence les hydrogènes trop rapprochés dans (15c). Le choix définitif se limite donc à (15a) et (15b), le calcul indiquant sans ambiguïté que (15a) est plus stable, ceci étant dû à une meilleure énergie de recouvrement. (Ce résultat est analogue à celui obtenu dans la photodimérisation du butadiène²²: interaction plus favorable entre l'orbitale de l'électron excité et son homologue d'égale énergie dans l'autre molécule). Le dimère "tête à tête" (15a) est donc le photoadduct le plus stable, il s'identifie bien au produit (10) obtenu expérimentalement. Ce calcul montre

de plus que la liaison externe (11') se forme plus rapidement que la liaison (22')



2) Etude de la photodimérisation de (7)

Dans ce cas deux des trois dimères "énergétiquement" probables sont stériquement permis (16a):(14'.23') et (16c):(34'.43'), le troisième (16b):(13'.24') étant interdit (ainsi que le montrent les figures III 7 et III 8 qui sont les photographies des dimères (16a) et (16c))



Configuration	a(11', 22')	b(12', 21')	c(14' 23')	d(13', 24')	e(34', 43')
Etat fondamental E_0	36,5	33,5	32	32	29
	<u>-56</u>	<u>-38</u>	<u>-60.5</u>	<u>-52.5</u>	<u>-62</u>
Triplet $\pi \rightarrow \pi^*$ $\left\{ \begin{array}{l} \Delta E_{\text{recouvrement}} \\ \Delta E_{\text{polaire}} \\ \Delta E_{\text{croisé}} \end{array} \right.$	44.5	49	37.5	42.5	38
	<u>-4</u>	<u>-14</u>	<u>-12.5</u>	<u>-2</u>	<u>-1</u>
${}^3\Delta E_{\text{total}}$	-15.5	-3	-35.5	-12	-25
${}^3E = {}^3\Delta E_{\text{total}} + E_0$	21.0	30.5	-3.5	20	4
Singulet $\pi \rightarrow \pi^*$ ${}^1\Delta E_{\text{total}}$	<u>-54</u>	<u>-34</u>	<u>-67.5</u>	<u>-41</u>	<u>-61</u>
${}^1E = {}^1\Delta E_{\text{total}} + E_0$	-17.5	-0.5	-35.5	-9	-32
Existence "stérique"	permise (9)	permise (9)	interdite(9)	interdite(9)	interdite(9)
du dimère	permise (7)	permise (7)	permise (7)	interdite(7)	permise (7)

TABLEAU I - Energies d'interaction (en kcal/mole) pour la photodimérisation des $\beta\delta$ hexadiénones.

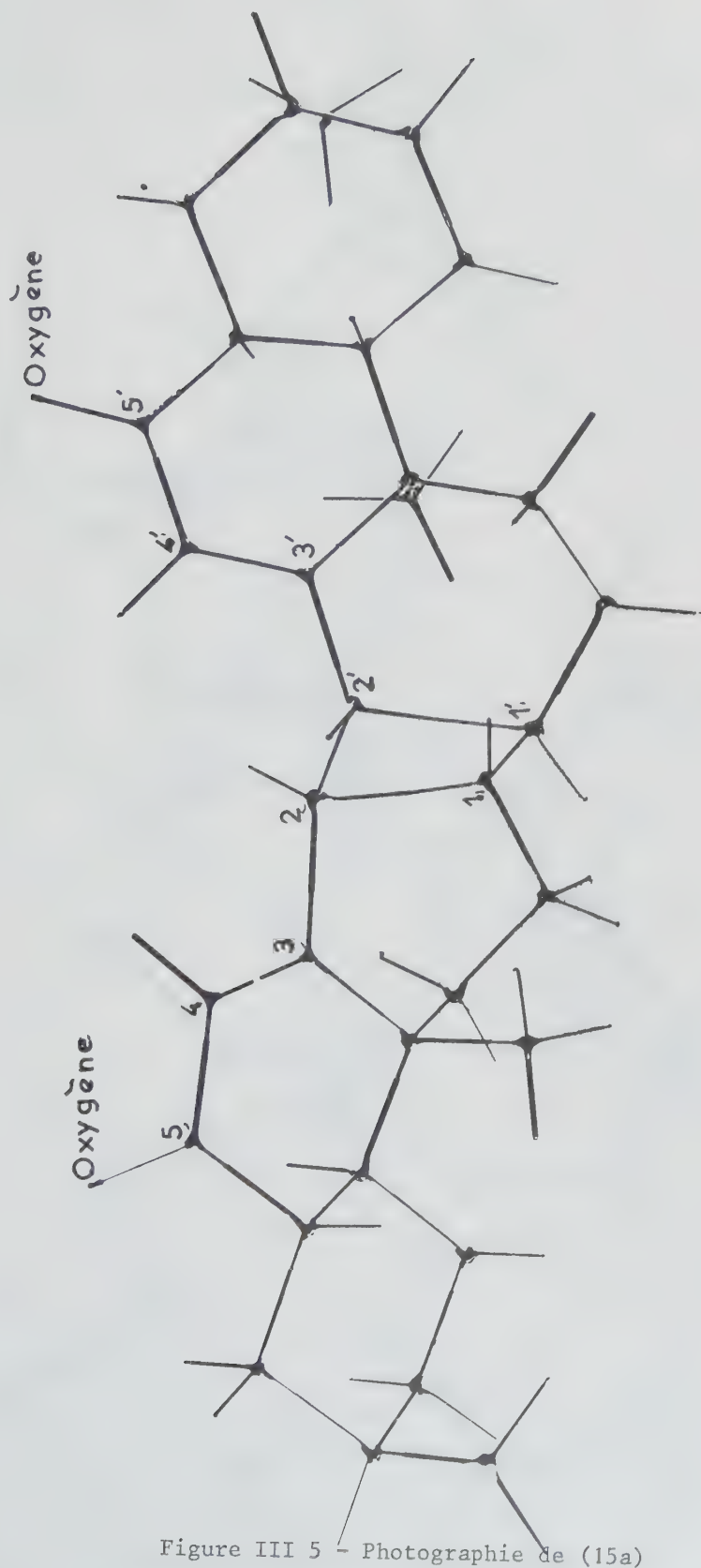
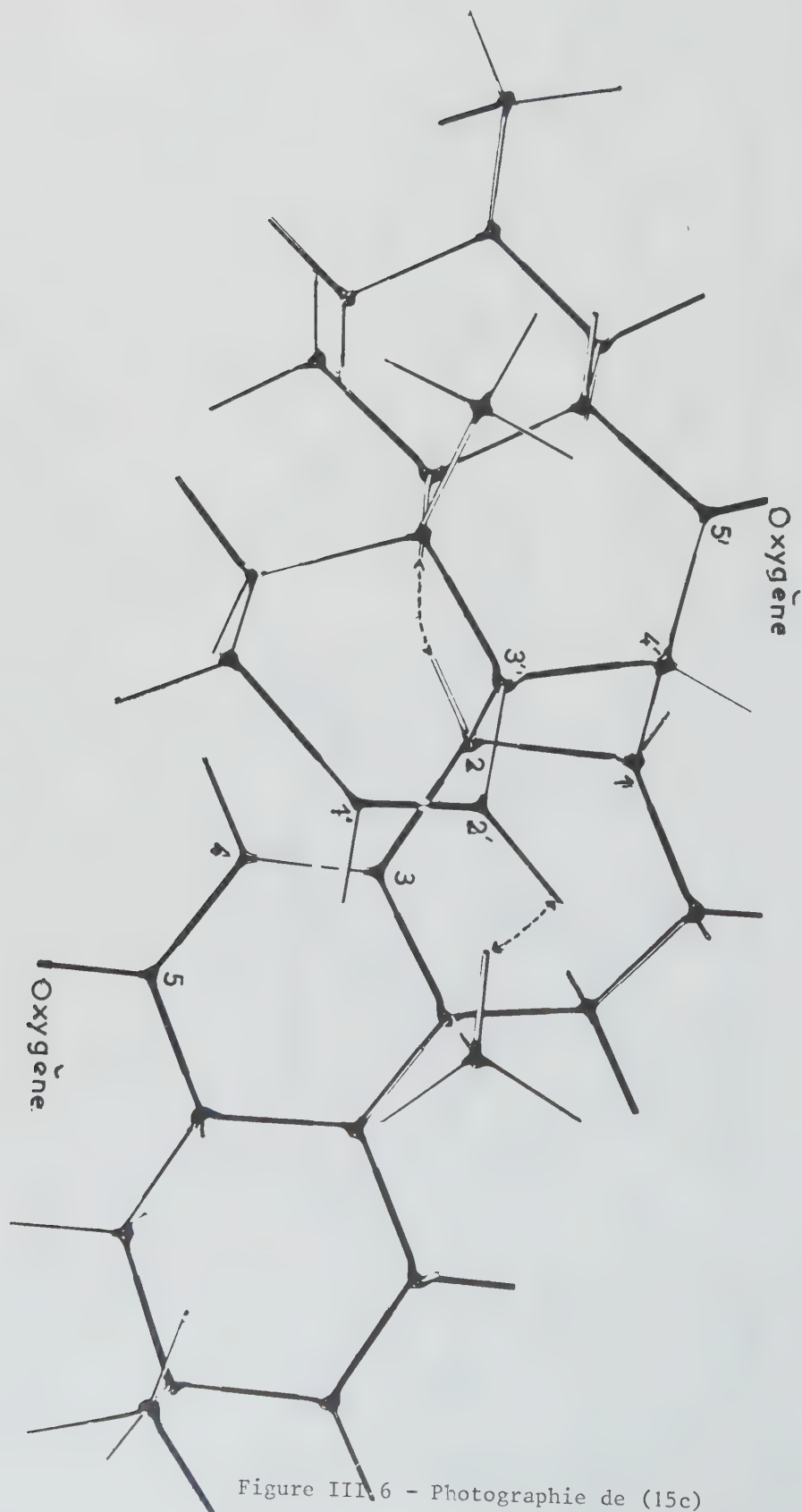


Figure III 5 - Photographie de (15a)



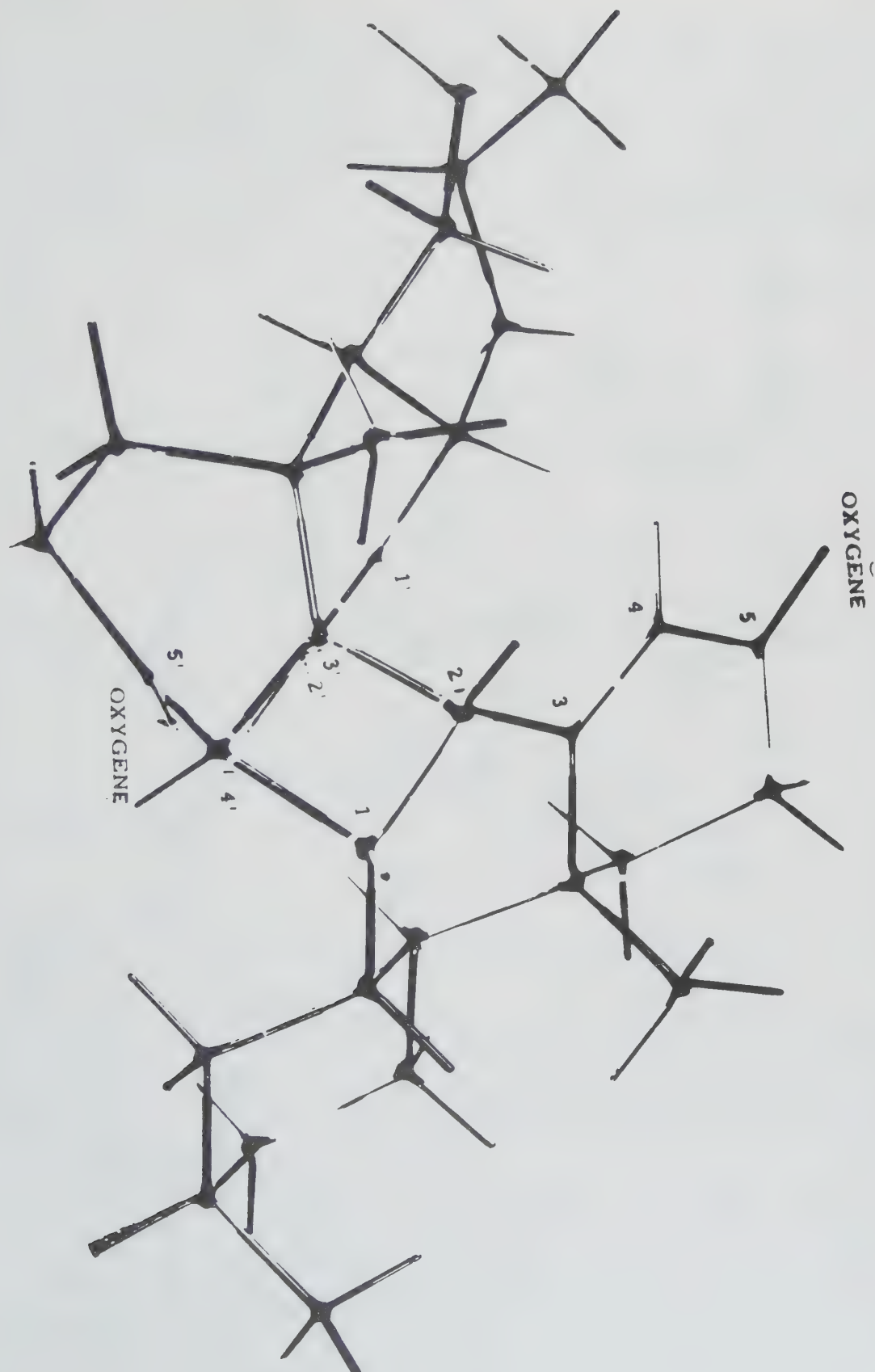


Figure III 7 - Photographie de (16a)

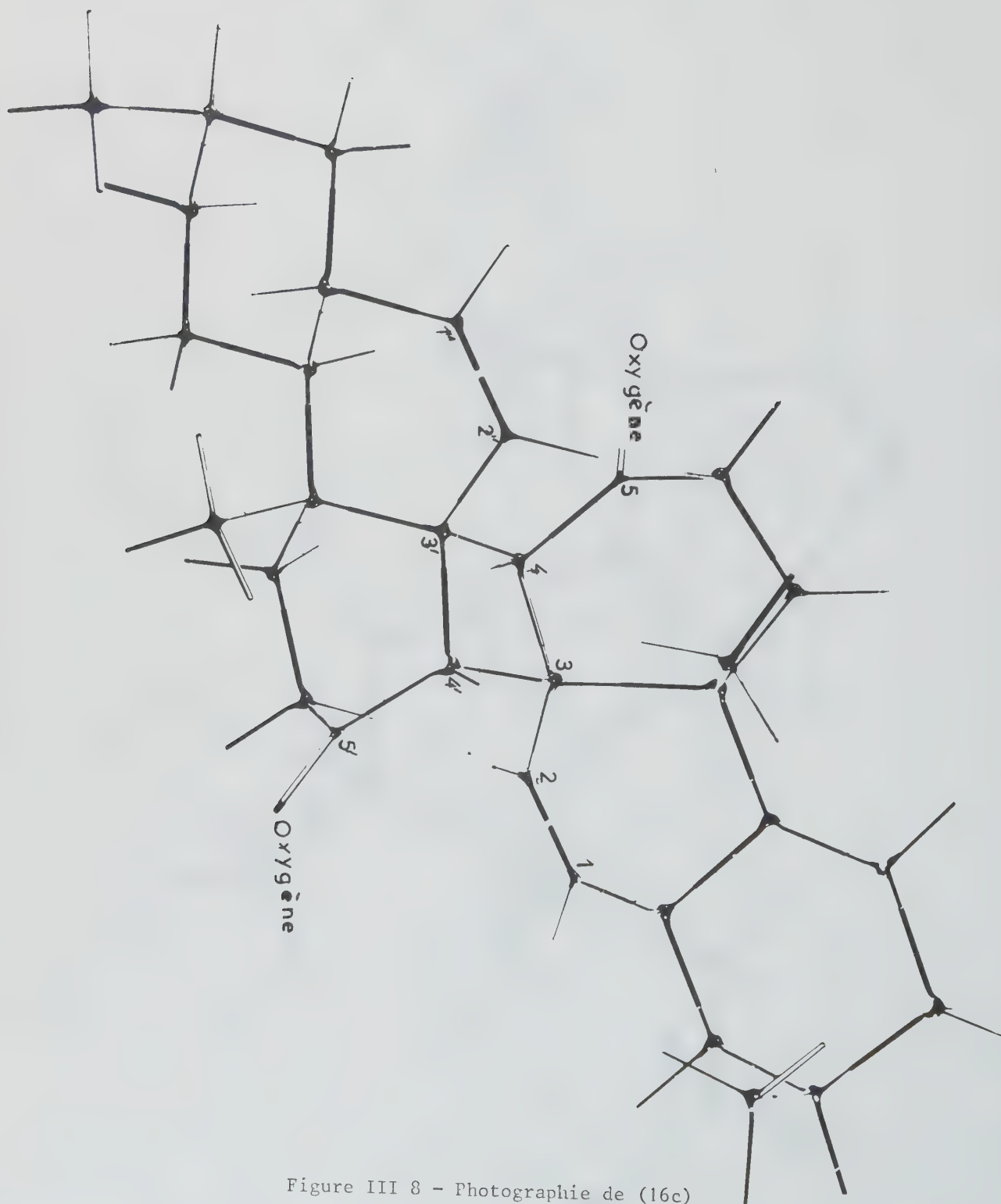


Figure III 8 - Photographie de (16c)

Le dimère (16a) est favorisé par rapport à (16c) par environ 7.5 kcal/mole dans l'état $^3\pi\rightarrow\pi^*$ et s'identifie bien avec le dimère expérimental (8a). Une interprétation physique simple ne semble pas ici possible, les termes dominants étant les termes croisés. Cependant dans l'état fondamental de la diénone la charge nette positive la plus forte est portée par l'atome 3 ($\Delta q_r=0.07$) (Figure III 9) alors que dans l'état excité $\pi\rightarrow\pi^*$ elle l'est par l'atome 4 ($\Delta q_r=0.13$). De ce point de vue simpliste la formation d'une liaison 34' (16c) est électrostatiquement difficile.

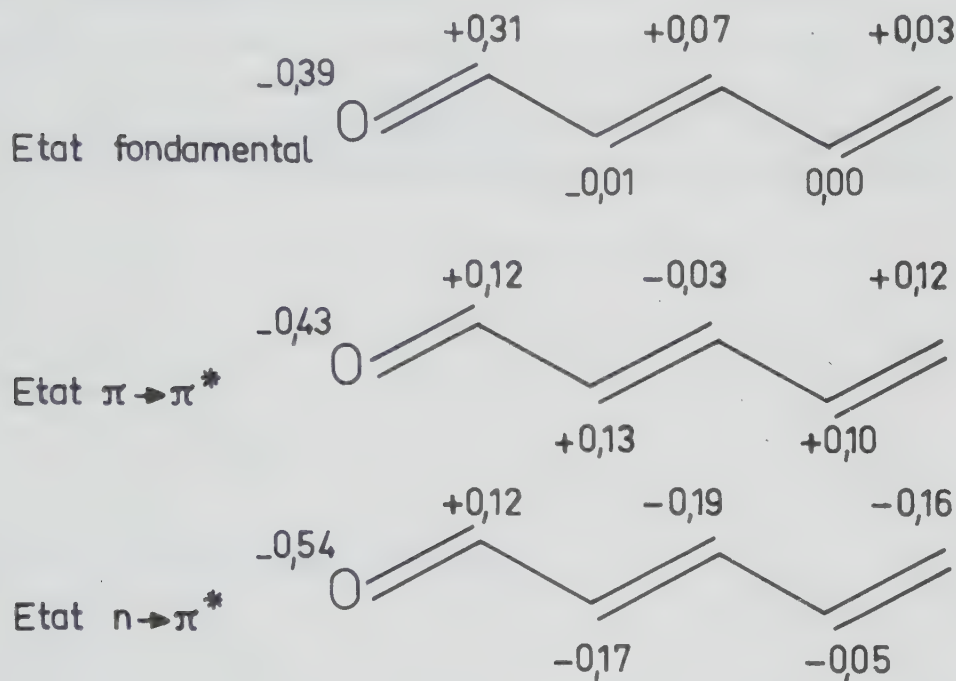


Figure III 9 - Charges nettes (π) dans le système $\beta\delta$ hexadiénone.

D'une manière générale le tableau I montre que l'énergie d'interaction, dans l'état triplet est presque toujours positive, dans l'état singulet toujours négative. L'évolution de ces deux énergies, lorsque les configurations changent, est d'ailleurs quasi-parallèle avec une séparation qui est d'environ 1ev. La question (à laquelle on ne peut ici répondre) est alors de savoir si les molécules préfèrent :

- a) réagir dans l'état singulet en recevant une bonne stabilisation tout au long de la réaction. Cet état singulet sera probablement $n\rightarrow\pi^*$. Les interactions dues au recouvrement des orbitales p varieront dans la même direction que dans l'état $\pi\rightarrow\pi^*$ mais elles seront vraisemblablement plus faibles puisque la stabilisation de l'électron excité ne sera pas accompagnée par la déstabilisation de la cavité.

Les interactions polaires pourront, elles, être nettement différentes.

- b) réagir dans l'état triplet $\pi \rightarrow \pi^*$, où la stabilisation intermoléculaire est défavorable mais où une compensation de l'ordre de lev est reçue avant la réaction par "croisement intersystème" du singulet au triplet.

En conclusion, ces deux exemples, bien qu'encourageants puisque le calcul est, comme l'expérience, "stéréospécifique", font apparaître la faiblesse majeure de cette théorie qui est de ne considérer que les seuls électrons π . Les électrons σ doivent être inclus pour obtenir tant les trajets réactionnels complets (réhybridation éventuelle) que les trajets initiaux lorsque l'excitation fait intervenir les électrons n. Les énergies d'interaction obtenues, souvent négatives, indiquent clairement que la principale source de l'énergie d'activation est dans le réarrangement des couches σ . Il n'en reste pas moins vrai que le rôle des électrons π , guides des réactions concertées, est primordial ainsi qu'en témoignent les règles de Woodward-Hoffmann.

APPENDICE A : Interaction de configuration cas (1)

Les quatre fonctions ψ qui interviennent ici sont représentées par les schémas de la Figure III 2 dans laquelle on remplace j^+ , j^- , k^+ , k^- respectivement par j^0 , j'^0 , k^0 , k'^0 . On supprime aussi toutes les propriétés de symétrie (u et g).

Le calcul des éléments de matrice diagonaux de l'hamiltonien global H (entre états singulets, par exemple) est schématisé sur la fonction $\psi_1(j'^0 \rightarrow k^0)$

$$^1\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |j^0 \bar{j}^0 j'^0 \bar{k}^0| + |j^0 \bar{j}^0 k^0 \bar{j}'^0| \right\} \quad (A1)$$

$$\langle ^1\psi_1 | H | ^1\psi_1 \rangle = E_0 + \epsilon_k^0 - \epsilon_j^0 - J_{k^0 j'^0} + 2 K_{k^0 j'^0} \quad (A2)$$

où E_0 désigne l'énergie de la couche "intermoléculaire" fermée : $|j^0 \bar{j}^0 j'^0 \bar{j}'^0|$.

$$\epsilon_k^0 - \epsilon_j^0 = (\epsilon_k - \epsilon_j) + (\langle k | C + 2J - K | k \rangle - \langle j | C + 2J - K | j \rangle) + O(S^2) \quad (A3)$$

la seconde différence est un terme d'ordre Δq , noté $\Delta q(k, j')$ et s'exprime plus précisément (en utilisant la formule (33) chapitre II) par :

$$\Delta q(k, j') = \sum_{r'} (C_{kr'}^2 \cdot \Delta q_{r'} - C_{jr'}^2 \cdot \Delta q_{r'}) \cdot \frac{1}{R_{r'}} \quad (A4)$$

• Les termes Coulomb-échange s'écrivent :

$$- J_{k^0 j'^0} + 2 K_{k^0 j'^0} = - J_{k j'} + O(S^2) \quad (A5)$$

de sorte qu'en se limitant à l'ordre 1, l'élément de matrice diagonal étudié devient (en introduisant la notation A_{kj} , destinée à simplifier l'écriture du déterminant)

$$\langle ^1\psi_1 | H | ^1\psi_1 \rangle = E_0 + \epsilon_k - \epsilon_j - J_{k j'} + \Delta q(k, j') = E_0 + A_{kj} \quad (A6)$$

A l'ordre 1 inclus, les éléments de matrice non diagonaux sont nuls entre $^1\psi_1$ et $^1\psi_4$ d'une part, $^1\psi_2$ et $^1\psi_3$ d'autre part. Les autres éléments de matrice s'expriment très simplement en fonction :

$$\bullet \text{ de } \alpha = \frac{I_{jj'}}{\epsilon_{j'} - \epsilon_j} \quad \text{et } \beta = \frac{I_{kk'}}{\epsilon_{k'} - \epsilon_k}$$

• des quatre intégrales de Coulomb : J_{jk} , $J_{j'k}$, $J_{j'k'}$, $J_{jk'}$, ainsi l'élément :

$$\langle ^1\psi_1 | H | ^1\psi_2 \rangle = \alpha \cdot (J_{jk} - J_{j'k}) \quad (A7)$$

Le déterminant 4x4 issu de l'étude variationnelle des combinaisons

$$\Psi = \sum_{i=1}^4 c_i \cdot \Psi_i \quad (A8)$$

s'écrit alors :

$$\begin{vmatrix} E_0 + A_{kj} - E & \alpha (J_{jk} - J_{jk}') & \beta (J_{j'k} - J_{j'k}') & 0 \\ \alpha (J_{jk} - J_{jk}') & E_0 + A_{kj} - E & 0 & \beta (J_{jk} - J_{jk}') \\ \beta (J_{j'k} - J_{j'k}') & 0 & E_0 + A_{kj'} - E & \alpha (J_{jk'} - J_{jk}') \\ 0 & \beta (J_{jk} - J_{jk}') & \alpha (J_{jk'} - J_{jk}') & E_0 + A_{kj'} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (A9)$$

La recherche de la première racine se fait en posant :

$$E = E_0 + A_{kj} - E$$

On montre alors que : a) ϵ qui est une quantité positive ($\epsilon_j - \epsilon_{j'} < 0$) est donné par une expression d'ordre 2 en S

$$\epsilon = - \frac{I_{jj'}^2 \cdot (J_{jk} - J_{jk}')^2}{(\epsilon_j - \epsilon_{j'})^3} - \frac{I_{kk'}^2 \cdot (J_{j'k} - J_{j'k}')^2}{(\epsilon_k - \epsilon_{k'})^3} \quad (A10)$$

b) que pour cette première racine les coefficients de la combinaison linéaire (A8) sont tels que : $C_1, C_4 \gg C_2, C_3$ et qu'à l'intérieur du premier groupe C_1 est plus grand que C_4 . La fonction d'onde qui correspond à cette somme est donc principalement de caractère ψ_1 ; la correction en ψ_4 dépend de la distance qui sépare les deux molécules.

De manière analogue la seconde racine est donnée par l'expression :

$$E_2 = E_0 + A_{kj} + \frac{I_{jj'}^2 \cdot (J_{jk} - J_{jk}')^2}{(\epsilon_j - \epsilon_{j'})^3} + \frac{I_{kk'}^2 \cdot (J_{j'k} - J_{j'k}')^2}{(\epsilon_k - \epsilon_{k'})^3} \quad (A11)$$

La combinaison linéaire qui correspond alors à cette seconde racine est caractérisée par deux coefficients C_1 et C_4 du même ordre de grandeur, petits devant les deux coefficients C_2 et C_3 (qui eux aussi sont du même ordre).

APPENDICE B : termes croisés

On utilisera dans cet appendice la notation classique :

$$J_{ab} = \langle ab | ab \rangle = \int a(1)b(2) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot a(1)b(2) \, d\tau_1 d\tau_2$$

les termes croisés pour l'énergie d'interaction triplet dans le cas $I_{jj'} < 0$, $I_{kk'} < 0$ (ceux de (12)) sont alors donnés par :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (S_{kk'} - S_{jj'}) \cdot (J_{jk} + J_{jk'}) + 2 \sum_l \sum_{m \neq l}^{\infty} \left(\frac{I_{lm}}{\epsilon_{lm} - \epsilon_l} \right)^2 \cdot (J_{km'} + J_{k'm} - J_{jm} - J_{j'm'}) \\ & - \sum_{l \neq k}^{\infty} \left(\frac{I_{kl}}{\epsilon_k - \epsilon_l} \right)^2 \cdot J_{kk} + \sum_{l \neq j}^{\infty} \left(\frac{I_{jl}}{\epsilon_j - \epsilon_l} \right)^2 \cdot J_{jj} \\ & - \frac{1}{2} \left\{ \sum_{l \neq j}^{\infty} \left(\frac{I_{lj}}{\epsilon_l - \epsilon_j} \right)^2 \cdot (J_{lk} + J_{lk'}) + \sum_{l \neq k}^{\infty} \left(\frac{I_{lk}}{\epsilon_l - \epsilon_k} \right)^2 \cdot (J_{lj} + J_{lj'}) \right\} \end{aligned} \quad (B1)$$

les termes croisés pour l'énergie d'interaction singulet dans le même cas (ceux de (13)) sont, eux, du type :

$$- (S_{kk'} - S_{jj'}) \cdot (\langle jk | kj \rangle - \langle jk' | k'j' \rangle) \quad (B2)$$

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- 1 B. Stevens, Nature 192, 725 (1961)
- 2 J.N. Murrell et J. Tanaka, Mol. Phys. 7, 303 (1964)
- 3 M.T. Vala, I.H. Hillier, S.A. Rice et J. Jortner, J.Chem.Phys. 44, 23 (1966)
- 4 E.A. Chandross et J. Ferguson, J. Chem. Phys. 45, 397 (1966)
- 5 A. Devaquet et L. Salem, J. Am.Chem.Soc., 91, 3793 (1969)
- 6 L. Salem, J. Am.Chem.Soc., 90, 543 (1968)
- 7 P.E. Eaton, J. Am.Chem.Soc., 84, 2344 (1961)
- 8 P.E. Eaton et W.S. Hurt, J.Am.Chem.Soc., 88, 5008 (1966)
- 9 L. Ruhlen et P.A. Leermakers, J.Am.Chem.Soc., 89, 4944 (1965)
- 10 G.S. Hammond, J.Am.Chem.Soc. 89, 3482 (1965)
- 11 O.L. Chapman, P.J. Nelson, R.W. King, R.J. Trecker et A.A. Griswald, Rec.Chem.Prog.
28, 167 (1967)
- 12 H.P. Throndsen, G. Cainelli, D. Arigoni et O. Jeger, Helv.Chim.Acta, 45, 2342 (1962)
- 13 M.B. Rubin, G.E. Hipsps et D. Glover, J. Org. Chem. 29, 68 (1964)
- 14 M.B. Rubin, D. Glover et R.G. Parker, Tetrahedron Letters, 18, 1075 (1964)
- 15 A. Butenandt, L. Poschmann, G. Failer, U. Schiedt et E. Bierkert, Ann., 575, 123(1951)
- 16 a) O.L. Chapman, T.H. Koch, F. Klein, P.J. Nelson et E.L. Brown, J.Am.Chem.Soc.
90, 1657 (1968)
- b) D.R. Kearns, G. Marsch et K. Schaffner, J. Chem. Phys. 49, 3316 (1968)
- 17 M. Jungen et H. Labhart, Theoret. Chim.Acta, 9, 345 (1968)
- 18 a) J.M. Hollas, Spectrochim.Acta, 19, 1425 (1963)
- b) J.C.D. Brand et D.G. Williamson, Discussions Faraday Soc, 35, 184 (1963)
- 19 R.S.H. Liu et J.R. Edman, J.Am.Chem.Soc., 90, 213 (1968)
- 20 a) D. Bryce-Smith, Pure Appl.Chem. 16, 47 (1968)
- b) H.R. Ward et J.S. Wishnok, J. Am.Chem.Soc., 90, 1085 (1968)
- 21 P. de Mayo, J.P. Pete et M. Tchir, Can. J. Chem. 46, 2535 (1968)
- 22 L. Salem, J. Am. Chem. Soc., 90, 553 (1968)

CONCLUSION DE LA 1ère PARTIE

La théorie SCF des orbitales intermoléculaires a été appliquée à l'étude de trajets réactionnels (dimérisation de l'acroléine et de stéroïdes). Si l'on en juge les approximations utilisées, ce domaine d'application est manifestement un domaine-limite (ne serait-ce que parce que S_{rr} , supposé petit devant l'unité y est déjà voisin de 0.2). Le champ d'application "légitime" est celui des interactions plus "lâches" : phénomènes de solvatation d'adsorption à la surface d'un métal (domaine "thermique"), formation d'excimères (domaine "photochimique"). Encore faut-il que la théorie s'affranchisse d'imperfections techniques (par le développement des orbitales intermoléculaires sur les orbitales moléculaires des deux molécules) et d'imperfections de base (par le traitement conjoint des électrons σ et π et même par le choix d'un système d'approximations plus cohérent). Ceci peut être atteint en deux étapes.

1) au niveau moléculaire l'orbitale intermoléculaire χ_j^0 sera développée sur l'ensemble de toutes les orbitales moléculaires k de A et k' de A' occupées ou inoccupées (le coefficient c_j étant toujours pris égal à 1). Ces orbitales moléculaires seront de type σ et π pour les molécules conjuguées, de type σ pour une molécule quelconque. Si alors n, q appartiennent à l'ensemble $\{k, k'\}$ tout en étant différents de j , la méthode de perturbation de Feenberg conduit à la fonction d'onde intermoléculaire :

$$\chi_j^0 = 1(1 - \alpha_j) - \sum_{n \neq j}^{\text{toutes}} a_{nj} \cdot n + \sum_{n \neq j}^{\text{toutes}} \sum_{q \neq n, j} a_{qj} \cdot b_{qnj} \cdot n$$

avec

$$a_{nj} = \frac{F_{nj}^0 - S_{nj} F_{jj}^0}{F_{nn}^0 - F_{jj}^0} \quad \text{et} \quad b_{qnj} = \frac{F_{qn}^0 - S_{qn} F_{jj}^0}{F_{nn}^0 - F_{jj}^0}$$

La valeur propre associée prend une forme analogue à (19), (chapitre II), la somme étant bien entendu étendue aux orbitales moléculaires de A et A' .

Dans ce calcul la valeur exacte à l'ordre 1 inclus de a_{ij} contient des termes d'échange dont la forme dépend des divers couples (i, j) utilisés (occupées-occupées ; inoccupées-occupées ; ...). Il semble alors préférable de ne pas faire intervenir la partie d'échange dans l'opérateur d'interaction O

$$O = t + c + c' + 2J + 2J'$$

L'énergie d'interaction électronique se divise en quatre termes :

$$\begin{aligned} & -4 \sum_j^{\text{occ}(A)} \sum_{i'}^{\text{occ}(A')} \cdot S_{ji'} \cdot (O_{ji'} - \langle i'j | j'j' \rangle - \langle i'j | i'i \rangle) \\ & 2 \sum_j^{\text{occ}(A)} \sum_{i'}^{\text{occ}(A')} \cdot S_{ji'}^2 \cdot (O_{ii'} - J_{ii'} + O_{jj} - J_{jj}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -2 \sum_j \sum_i \frac{\alpha_{A(A')} \alpha_{A'(A')}}{\alpha_{A(A')} \alpha_{A'(A')}} \frac{(O_{ij} - \langle \psi | \delta \delta \rangle)^2}{(O_{ii} - J_{ii}) - (O_{jj} - J_{jj})} \quad \text{termes "carrés"} \\
 & -2 \sum_j \sum_i \frac{\alpha_{A(A')} \alpha_{A'(A')}}{\alpha_{A(A')} \alpha_{A'(A')}} \frac{\{ (O_{ij} - \langle \psi | \delta \delta \rangle) - S_{ij} (O_{jj} - J_{jj}) \}^2}{(O_{ii} - J_{ii}) - (O_{jj} - J_{jj})} \quad \text{termes "rectangles"}
 \end{aligned}$$

Les termes "carrés" n'apparaissent pas dans la formule (8) (chapitre II).

2) au niveau atomique le meilleur système d'approximation est le système CNDO/2^{1 2 3}.

Dans ce formalisme et en utilisant les notations de³ :

a) le premier terme (1) de l'expression précédente s'écrit :

$$\sum_A \sum_{A'} (Q_A Q_{A'} - Z_A Z_{A'}) \cdot \delta_{AA'}$$

et sa combinaison avec les termes d'interaction coeur-coeur conduit (si l'on assimile $\gamma_{AA'}$ à $1/R_{AA'}$) à l'énergie d'interaction "électrostatique" entre charges nettes :

$$\sum_A \sum_{A'} Q_A Q_{A'} \cdot \frac{1}{R_{AA'}}$$

b) les termes "carrés" de (3) s'expriment en introduisant les notations :

$$G_{\mu\mu} = -\frac{1}{2} (I_{\mu} + A_{\mu} - \delta_{AA}) - \sum_B Q_B \cdot \delta_{AB}$$

$$G_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \cdot \beta_{AB}^0$$

La somme dans $G_{\mu\mu}$ se fait sur tous les atomes B des deux molécules, y compris A. Il faut simplement remarquer que dans $G_{\mu\nu}$ deux types de paramètres β interviennent ; le premier, lorsque A et B sont des atomes de la même molécule, est un paramètre "intramoléculaire" connu³ ; le second, "intermoléculaire", est nouveau et sera à évaluer. Avec ces expressions les termes carrés s'écrivent au niveau atomique :

$$\begin{aligned}
 & -2 \sum_j \sum_i \frac{\alpha_{A(A')} \alpha_{A'(A')}}{\alpha_{A(A')} \alpha_{A'(A')}} \frac{\left\{ \sum_{\mu\nu} C_{i\mu} \cdot C_{j\nu} (G_{\mu\nu} - C_{j\nu} C_{i\mu} \delta_{AB}) \right\}^2}{\sum_{\mu\nu} \left\{ (C_{i\mu} C_{i\nu} - C_{j\mu} C_{j\nu}) G_{\mu\nu} - \frac{1}{2} (C_{i\mu}^2 - C_{j\mu}^2) \delta_{AB} \right\}}
 \end{aligned}$$

Ces formules simples ne contiennent en définitive que les approximations inhérentes à la méthode CNDO (leur transposition en NDDO ne poserait aucune difficulté et l'étude des couches ouvertes, donc des processus "photochimiques", en serait grandement améliorée). Leur utilisation pourrait remplacer, dans toute étude des associations moléculaires, un calcul CNDO effectué sur le système global et permettre surtout une meilleure analyse de l'évolution de l'énergie d'interaction et de ses diverses composantes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.A. Pople, D.P. Santry et G.A. Segal, J.Chem.Phys. 43, S 129 (1965)
- 2 J.A. Pople et G.A. Segal, J. Chem. Phys., 43, S 136 (1965)
- 3 J.A. Pople et G.A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289 (1966)

DEUXIEME PARTIE

Morphologie des états excités de l'éthylène et de l'acroléine
Application à la photochimie des énonés

INTRODUCTION

L'analyse des réactions photochimiques peut être divisée en deux parties ¹ : la première est l'étude des mécanismes réactionnels par la détermination des diverses étapes d'une réaction et l'identification de l'état excité responsable ; la seconde est l'établissement de relations entre la structure et la réactivité. Certains mécanismes ont certes permis des généralisations raisonnables (ainsi "les aldéhydes et les cétones dont le triplet le plus bas est $n \rightarrow \pi^*$ sont réduits photochimiquement, tandis qu'un triplet inférieur $\pi \rightarrow \pi^*$ conduit à des composés peu réactifs"). Mais la plupart des lois restent empiriques ("les cétones s'additionnent photochimiquement aux ènes non conjugués").

1) La première étape de l'élaboration des relations structure-réactivité est l'obtention du maximum de renseignements sur la morphologie des molécules excitées ² et les divers "mouvements" internes qui suivent l'excitation verticale afin de permettre l'éventuelle stabilisation de l'espèce excitée. De tels renseignements peuvent être obtenus :

- par l'analyse des spectres de rotation-vibration ³
- par les expériences de photosensibilisation ⁴ (rotation autour de la liaison centrale dans l'état triplet du stilbène et du 1.2 diphénylpropène)
- par les calculs théoriques "ab initio" qui actuellement se limitent cependant à des molécules très simples et à un mouvement unique (bending dans les états $n \rightarrow \pi^*$ du formaldéhyde, twist dans l'éthylène, structure électronique des méthylènes ⁵, torsion dans le biphényle et le fulvalène ⁶).

Le but de cette seconde partie est l'étude simultanée de plusieurs mouvements (relaxation des liaisons, twist d'un groupement CH_2 , mouvement "hors du plan" d'un atome d'hydrogène) dans une molécule plus vaste, l'acroléine (chapitre V), ceci après avoir replacé la méthode SCF particulière utilisée dans l'ensemble du formalisme Hartree-Fock (chapitre IV). Les résultats de ces calculs pourront permettre d'interpréter certaines particularités de la photochimie des énones.

2) La seconde étape consiste à formuler la théorie de la réactivité photochimique en n'utilisant que les hypothèses de la physique des particules (car si les réactivités relatives sont bien comprises, la réactivité "ab initio" ne l'est pas).

- on ne peut obtenir de résultats qualitatifs qu'avec des systèmes simples : $\text{H} + \text{H}_2$ ⁷, et ce par des méthodes qui se décomposent en trois étapes. La première est la détermination des surfaces de potentiel des espèces en interaction. La seconde est soit l'évaluation des sections efficaces de réaction en fonction de l'état initial des réactants et de l'état final des produits (théorie des collisions) soit l'étude statistique d'un "complexe activé" (théorie des vitesses

absolues de réaction). La troisième est l'intégration des sections efficaces sur la distribution des réactants dans leur état initial (ce qui donne la vitesse de la réaction).

- les méthodes semi-empiriques d'étude de la transition non radiative $A^* \rightarrow B$ développées par Robinson et Frosh⁸ sont basées sur l'interaction de résonance entre un état électronique initial ψ_0 de A :

$\psi_0 = \theta_0 \cdot \phi_{0A^*}$ où θ_0 est la partie électronique et ϕ_{0A^*} la partie vibrationnelle (supposée totalement relaxée) de la fonction d'onde totale

et un ensemble (quasi-continu) d'états vibroniques de B quasi-isoénergétiques de ψ_0

$$\psi_{1n} = \theta_1 \cdot \phi_{nB}$$

Si H' est l'hamiltonien de couplage entre ces états (non inclus dans les hamiltoniens d'ordre 0) la constante de vitesse du processus non radiatif est donnée par¹

$$k_{A^* \rightarrow B} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{(\langle \theta_0 | H' | \theta_1 \rangle)^2 \cdot \sum_n (\langle \phi_{nB} | \phi_{0A^*} \rangle)^2}{\alpha}$$

(α étant l'énergie moyenne d'interaction entre les modes vibrationnels et l'environnement).

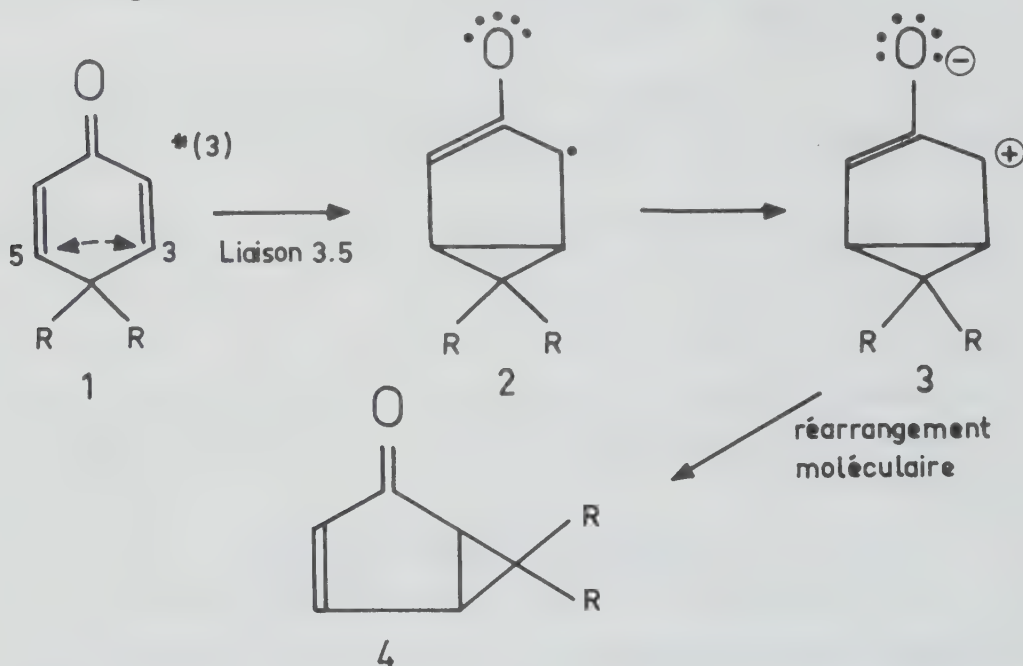
Sans analyser tous les facteurs (en particulier le facteur Franck-Condon ou celui d'environnement) on peut, en se limitant à la partie électronique retrouver des méthodes familières :

- a) si θ_0 et θ_1 ont des symétries locales analogues, l'élément de matrice de H' peut être grand suivant les propriétés de symétrie de H' . Les lois de Woodward-Hoffmann suggèrent que cet opérateur peut être asymétrique. Les corrélations structure réactivité peuvent être obtenues en examinant les expériences existantes et de nouvelles expériences pourront tester tout modèle théorique suggéré par la corrélation.

Les lois de Woodward-Hoffmann pour les réactions électrocycliques traduisent donc les conditions de symétrie exigées par le couplage entre état initial et final. Ces lois mettent en jeu des mouvements de rotation ("disrotatoires et conrotatoires") qui convertissent l'un des états en l'autre, de sorte qu'en définitive l'élément de matrice est réellement vibronique plus qu'électronique. En termes de la théorie de Robinson et Frosh, Woodward et Hoffmann ont identifié les propriétés

de rotation que doit nécessairement présenter l'opérateur de perturbation H' .

- b) Zimmermann a recherché d'éventuelles ressemblances entre les fonctions d'onde des états final et initial (suggérant l'idée d'une "partie conservatrice" de la fonction d'onde au cours de la réaction). On peut, à titre d'exemple, discuter le réarrangement des 2.5. cyclohexadiénones ⁹.



L'étape clé du mécanisme est la relaxation (1) $\rightarrow$ (2). L'étude (méthode de Hückel étendue) de la fonction d'onde de (1) montre que, dans ce triplet, un certain caractère liant apparaît entre les atomes 3 et 5, ce qui signifie qu'il existe un élément de matrice (électronique) couplant les fonctions d'onde de (1) et (2). La formulation triplet de (2) est cohérente avec le fait que la valeur de l'élément matriciel est maximale quand il n'y a pas de changement de multiplicité dans le système. L'étape (2) $\rightarrow$ (3) est celle de relaxation du spin dans laquelle l'élément matriciel (sans spin) est (certainement) grand. En milieu condensé (3) sera, après relaxation vibrationnelle, piégé sous une forme incapable de retourner à (1) et ne pouvant conduire (en franchissant une barrière thermique notable) qu'à (4).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G.S. Hammond, Advances in Photochemistry, Vol. 7, p. 373 (1969)
2 Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. I, p. 363 - 423
3 a) G.W. Robinson et Di Georgio, Can. J. of Chemistry, 36, 32 (1958)
b) W.T. Raynes, J. Chem. Phys. 44, 2755 (1966)
4 G.S. Hammond et coll., J.Am.Chem. Soc., 86, 3197 (1964)
5 R. Hoffmann, G.D. Zeiss et G.W. van Dine, ibid, 90, 1485 (1968)
6 A. Imamura et R. Hoffmann, ibid, 90, 5379 (1968)
7 a) M. Menzinger et R. Wolfgang, Angew. Chem., Int. Ed., 8, 438 (1969)
b) M. Karplus, R.N. Porter et R.D. Sharma, J.Chem.Phys., 43, 3259 (1965); 45,3871(1966)
8 G.W. Robinson et R.P. Frosh, J. Chem. Phys. 37, 1962 (1962) ; 38, 1187 (1963)
9 H.E. Zimmerman et J.S. Swenton, J. Am.Chem. Soc, 89, 906 (1967)

CHAPITRE IV - LES SYSTEMES DE FERMIONS DANS LE FORMALISME HARTREE-FOCK

INTRODUCTION

L'approximation Hartree-Fock peut être envisagée sous deux aspects complémentaires. D'un point de vue mathématique la fonction d'onde Hartree-Fock est telle que certains des éléments matriciels qui interviennent dans la résolution perturbative de l'équation de Schrödinger s'annulent^{1 2}. Elle constitue donc une fonction d'ordre zéro extrêmement utile dans de tels calculs de perturbation et l'on doit veiller à ce que la répercussion sur ces calculs de toute simplification du formalisme puisse être facilement évaluée. D'un point de vue physique l'approximation Hartree-Fock (du moins dans sa forme "non restreinte") permet encore une correspondance une à une entre les particules et les orbitales : le modèle de la "particule indépendante" est valide. Dès que N particules sont décrites en termes de N + 1 orbitales (calculs "ab initio") ce modèle cesse d'être valide et il apparaît préférable de travailler en termes de "superposition d'ondes" (phénomènes collectifs ou effets de corrélation) qui malheureusement mettent en jeu un grand nombre de variables indépendantes.

I - EQUATION D'HARTREE-FOCK³

- La fonction d'onde d'un système de N particules peut être exprimée comme combinaison linéaire de l'ensemble (complet et orthonormé) des déterminants de Slater construits sur tous les sous-ensembles de N orbitales (fonctions d'onde monoélectroniques) extraits d'un ensemble E d'orbitales (complet, orthonormé et supposé dénombrable). Le choix des orbitales et de l'état de référence est arbitraire, ces orbitales sont fonctions de toutes les variables (discrètes et continues) qui décrivent une particule.

- un tel déterminant Φ_0 sera arbitrairement choisi comme état de référence :

$$\Phi_0 = \det \prod_{i=1}^N \phi_i(i) = \det \{ \phi_1 \dots \phi_a \dots \phi_j \dots \phi_N \} \quad (1)$$

- l'ensemble E sera divisé en deux sous-ensembles : d'une part les N orbitales $\phi_i (i \leq N)$ occupées dans Φ_0 , d'autre part les orbitales $\phi_a (a > N)$ inoccupées dans Φ_0 .
- dans ce cas un déterminant quelconque sera écrit (a,b... remplaçant i,j..dans (1))

$$\Phi_{ij\dots}^{ab\dots} = \det \{ \phi_1 \dots \phi_a \dots \phi_b \dots \phi_N \} \quad (2)$$

- l'hamiltonien du système est supposé formé d'opérateurs hermitiens : mono et bi-électroniques (plus généralement, à une ou deux particules)

$$H(1\dots N) = \sum_{i=1}^N K(i) + \sum_{i,j}^N Q(i,j) \quad (3)$$

- . Le calcul des éléments matriciels de cet hamiltonien sur une base de déterminants Φ de Slater utilise le fait que la fonction Φ peut s'écrire (si Π désigne le produit $\phi_1 \dots \phi_N$ dans (1)) :

$$\Phi = (N!)^{-1/2} A \Pi \quad (4)$$

où A est l'opérateur d'antisymétrisation, sommé sur toutes les permutations P des indices des particules

$$A = 1 - \sum P_{ij} + \sum P_{ijk} - \dots \quad (5)$$

$$A^2 = (N!) \cdot A \quad (6)$$

Cet opérateur est proportionnel à un opérateur de projection de sorte que ⁴

$$\langle \Phi_\alpha | H | \Phi_\beta \rangle = \langle \Pi_\alpha | H A | \Pi_\beta \rangle \quad (7)$$

Les éléments matriciels entre l'état de référence et les autres déterminants de l'ensemble complet sont alors ⁵

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | H | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (8)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_0 \rangle = \langle ab | Q(1 - P_{12}) | ij \rangle = \langle ab | R | ij \rangle \quad (9)$$

$$\langle \Phi_i^a | H | \Phi_0 \rangle = \langle a | K | i \rangle + \sum_{j=1}^N \langle a_j | R | ij \rangle = \langle a | \mathcal{H}_0 | i \rangle \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle i | K | i \rangle + \sum_{i < j}^N \langle ij | R | ij \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle i | K + \mathcal{H}_0 | i \rangle \end{aligned} \quad (11)$$

L'opérateur $\mathcal{H}_0$ est l'hamiltonien de Hartree-Fock (monoélectronique) pour l'état de référence Φ_0 (les i désignant les orbitales occupées dans cet état de référence)

$$\mathcal{H}_0 = K + \sum_i^N \langle i | R | i \rangle \quad (12)$$

- . Un état stationnaire Ψ , fonction propre de l'hamiltonien H peut être développé sur l'ensemble complet des déterminants de Slater. Le déterminant ayant le plus

"poids" dans ce développement sera appelé ϕ_0 , son coefficient pourra être égalé à l'unité. En normalisant de manière à ce que :

$$\langle \Psi | \Phi_0 \rangle = 1 \quad (13)$$

la valeur de ψ est donnée par : $\Psi = \Phi_0 + \sum_{\mu \neq 0} c_\mu \Phi_\mu$ (14)

(Si dans le développement plusieurs déterminants ont des "poids" voisins et importants, ce qui est le cas dans de nombreuses configurations à couche ouverte, et dans certains systèmes ayant un très grand nombre de particules, la matrice de l'hamiltonien sur l'ensemble des déterminants quasi-dégénérés doit être diagonalisée pour déterminer un nouveau système de référence qui est une combinaison linéaire de ces déterminants. Ce point sera précisé par la suite).

Pour un tel état stationnaire :

$$H\Psi = E\Psi \quad (15)$$

avec $E = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle + \sum_{\mu \neq 0} \langle \Phi_0 | H | \Phi_\mu \rangle \cdot c_\mu$ (16)

$$E = D_0 + \sum_{i=1}^N \sum_{a \geq N} \langle i | \mathcal{H}_0 | a \rangle \cdot c_i^a + \sum_{i < j}^N \sum_{a < b} \langle ij | R | ab \rangle \cdot c_{ij}^{ab} \quad (17)$$

La formule (17) (dans laquelle D_0 est l'énergie de l'état de référence) est exacte et ceci indépendamment des orbitales de base. Une fonction Φ_0 construite selon (13) et (14) est déjà très utile car les termes monoélectroniques peuvent être complètement supprimés par un choix approprié des orbitales de base. Ce choix est d'ailleurs double :

a) Condition Hartree-Fock

Si l'on requiert l'annulation de l'élément matriciel $\langle i | \mathcal{H}_0 | a \rangle$:

$$\langle i | \mathcal{H}_0 | a \rangle = 0 \quad i \leq N < a \quad (18)$$

l'espace de Hilbert des orbitales est scindé en deux sous-espaces orthogonaux, le choix de la base dans chacun des sous-espaces étant arbitraire.

On peut tout d'abord montrer que cette condition revient à rendre la valeur moyenne $D_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$ stationnaire par rapport à toute variation des orbitales occupées de Φ_0 (préservant la normalisation) ⁶. Si $d\alpha$ désigne une constante infinitésimale, une telle variation s'exprime par :

$$\delta \Phi = \Phi_a d\alpha \quad ; \quad \delta \Phi_0 = \Phi_0^a d\alpha \quad (19)$$

La variation correspondante de "l'énergie" : $\delta D_0 = \delta \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$ devant s'annuler, ceci implique (H étant hermitien) le théorème de Brillouin ¹

$$\langle \Phi_0^a | H | \Phi_0 \rangle = 0 \quad \forall i \leq N < a \quad (20)$$

Cet élément de matrice de H entre les déterminants est identique à celui de l'opérateur $\mathcal{H}_0$ (défini en (12)) entre les orbitales ce qui montre l'équivalence des équations (18) et $\delta D_0 = 0$. Elles impliquent que $\mathcal{H}_0 \Phi_i$ est une combinaison linéaire des orbitales Φ_j .

$$\mathcal{H}_0 \Phi_i = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \Phi_j \quad i \leq N \quad (21)$$

$\mathcal{H}_0$ étant invariant dans toute transformation unitaire de l'ensemble des orbitales occupées Φ_i de Φ_0 une forme canonique de (21) peut être obtenue en diagonalisant la matrice hermitienne ϵ_{ji}

$$\mathcal{H}_0 \Phi_i = \epsilon_i \Phi_i \quad (22)$$

On peut d'ailleurs remarquer que l'on démontre souvent le théorème de Brillouin en faisant l'hypothèse que toutes les orbitales vérifient (22). Cette hypothèse est par trop restrictive puisque la condition (21) requiert seulement que les orbitales inoccupées Φ_a soient orthogonales aux orbitales occupées Φ_i (cette remarque rend superflue l'introduction explicite d'un continuum dans les calculs perturbatifs atomiques et moléculaires)

b) Condition de Brueckner ⁷

Les orbitales sont ici choisies vérifiant l'équation (appelée "théorie exacte du champ self-consistent" par Löwdin ⁸) :

$$C_i^a = 0 \quad i \leq N < a \quad (23)$$

La fonction Ψ ne contient plus alors que l'état de référence et tous les états doublement excités (alors que, dans le formalisme Hartree-Fock la fonction Ψ peut contenir des états monoexcités, même si $\langle \Phi_0 | H | \Phi_i^a \rangle = 0$; simplement ces états monoexcités ne contribuent pas à l'énergie associée à Ψ)

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{i,j}^N \sum_{N < a < b} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (24)$$

dans ce cas, lorsque $\langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ est stationnaire, l'équation (23) se ramène à :

$$\begin{aligned} \langle a | G_0 | i \rangle = & \langle a | \mathcal{H}_0 | i \rangle + \sum_{j=1}^N \sum_{N \leftarrow bcc} \langle a_j | R | bc \rangle \cdot C_{ij}^{bc} \\ & + \sum_{j \leftarrow k}^N \sum_b \langle jk | R | ib \rangle \cdot C_{jk}^{ba} + \sum_j^N \sum_{N \leftarrow cb} \langle j | \mathcal{H}_0 | b \rangle \cdot C_{ij}^{bc} = 0 \end{aligned} \quad (25)$$

Cette équation sépare, elle aussi, l'ensemble complet des orbitales (espace de Hilbert) en deux sous-espaces orthogonaux ; G_0 inclut des corrections du second ordre qui n'apparaissent pas dans l'énergie Hartree-Fock (elles apparaîtraient dans l'énergie de corrélation). Cette méthode est surtout plus "efficace" au niveau des interactions nucléaires. L'équation (18) n'a pas de sens pour le "potentiel de coeur" ("hard-core potential") qui est utilisé pour décrire l'interaction entre deux particules dans le noyau car les éléments de matrice deviennent infinis (ceci est dû aux singularités d'un tel potentiel). L'équation (25) modifie cette interaction, lève les singularités non intégrables, et conduit à une énergie finie pour un système fini.

II - METHODES HARTREE-FOCK

2.1. "Unrestricted Hartree-Fock method"

Dans sa forme la plus générale ("unrestricted") le formalisme Hartree-Fock détermine la valeur moyenne de l'hamiltonien du système à N particules pour un unique déterminant de Slater et essaie de rendre "stationnaire" cette valeur moyenne, la seule "contrainte" étant la normalisation du déterminant. Toute amélioration de la fonction d'onde UHF ainsi obtenue mettra pour le moins en jeu des combinaisons linéaires de déterminants de Slater et sera physiquement décrite en termes d'interférences. Cette amélioration "énergétique" se fait cependant au détriment des propriétés relatives à la symétrie et aux transformations unitaires.

- En ce qui concerne les propriétés de symétrie rien n'empêche la fonction d'onde UHF d'avoir une symétrie plus basse que celle de l'hamiltonien du système (Ceci doit certainement se produire pour la fonction d'onde électronique de deux atomes d'hydrogène aux grandes distances internucléaires ⁹). Dans le cas de couches ouvertes ¹⁰ les orbitales du déterminant UHF présentent des "distorsions" par rapport à la symétrie utilisée pour décrire une fonction couche fermée (passage par exemple d'une symétrie sphérique à une symétrie axiale). Ceci implique que les opérations du groupe de symétrie dans lequel l'hamiltonien est invariant engendrent, à partir de tout déterminant UHF - couche ouverte, un système de fonctions dégénérées.
- En ce qui concerne les transformations unitaires possibles sur les fonctions

d'onde occupées d'un unique déterminant de Slater, elles n'altèrent la fonction totale que par un facteur de phase ¹¹. Si cette liberté de transformation est utilisée pour localiser au maximum les orbitales, les phénomènes d'interférences purement quantiques peuvent être minimisés ¹² et négligés, ce qui revient à "surimposer" les particules. Ainsi dans l'approximation UHF (déterminant unique, contrainte de normalisation) on peut, même pour des particules fortement interagissantes, garder une description "particules classiques, indépendantes" et décrire les niveaux d'énergie des molécules en termes des concepts essentiellement géométriques que sont les "liaisons par deux électrons appariés" et les "paires libres" ¹³.

Cette interprétation ne peut évidemment plus se transposer au niveau des combinaisons linéaires de déterminants. Encore dépend-elle, dans le cas d'un déterminant "solitaire", de l'importance des phénomènes collectifs et des effets de corrélation qui ne sont pas décrits dans l'approximation HF. Cette énergie de corrélation, différence entre l'énergie "exacte" associée à l'état stationnaire Ψ et l'énergie HF associée au déterminant Φ_0 , est donnée par :

$$E - D_0 = \sum_{i < j}^N \sum_{N < a < b} \langle ij | R | ab \rangle \cdot C_{ij}^{ab} \quad (26)$$

Si les éléments matriciels $\langle ij | R | ab \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_0 \rangle$ sont petits et si la série converge d'une manière raisonnablement rapide une erreur, même relativement importante, dans l'estimation des coefficients C_{ij}^{ab} n'aura pas de répercussion "tragique" sur E. La théorie des perturbations la plus simple (Rayleigh - Schrödinger) peut suffire, qui donne :

$$C_{ij}^{ab} = - \frac{\langle ij | R | ab \rangle}{D_{ij}^{ab} - D_0} \quad (27)$$

(D_0 étant l'énergie associée à Φ_0 et D_{ij}^{ab} celle associée à Φ_{ij}^{ab})

Pour des orbitales localisées les dénominateurs dans (27) sont particulièrement grands lorsque les numérateurs sont importants donc lorsque les orbitales ϕ_a et ϕ_b sont localisées dans la même région que ϕ_i et ϕ_j . Dans une telle situation ϕ_a et ϕ_b doivent avoir des noeuds supplémentaires dans la région de localisation, noeuds qui conduisent à des différences élevées d'énergies cinétiques au dénominateur. On peut donc résumer en disant qu'il est possible de décrire l'énergie de corrélation (même pour des particules en interaction forte) en apportant de faibles corrections à l'énergie Hartree-Fock. Sur une base d'orbitales localisées, l'énergie de corrélation a des propriétés géométriques claires : d'une part elle est importante pour des paires d'orbitales HF qui ont des

fonctions spatiales quasi-identiques mais qui diffèrent par leurs coordonnées internes (spin), d'autre part elle diminue rapidement avec la distance séparant les orbitales localisées. Les effets de corrélation peuvent être alors exprimés par des corrections aux paramètres de la théorie UHF, ceci expliquant le succès du "modèle des électrons appariés" dans la description de nombreuses propriétés moléculaires.

2.2. "Restricted Hartree-Fock"

Dans la méthode HF traditionnelle ⁶ (appliquée ici aussi à un unique déterminant de Slater) les orbitales ne sont plus variées indépendamment l'une de l'autre.

On note λ les représentations irréductibles du groupe de symétrie (dans l'espace monoélectronique) qui engendre le groupe de symétrie de l'hamiltonien (polyélectronique) et par μ les vecteurs de base de la représentation irréductible λ . (λ et μ sont, dans le cas d'une symétrie sphérique, les nombres quantiques l et m qui spécifient les harmoniques sphériques $\psi_{lm}(\theta, \varphi)$). Lorsque l'on tient compte du spin les harmoniques sphériques "généralisées" $\chi_{\lambda\mu}(\theta, \varphi, \dots)$ dépendent d'autres variables internes (le spin α ou β par exemple) et peuvent s'exprimer, dans le cas d'électrons obéissant au couplage Russell-Saunders par le produit d'une harmonique sphérique et d'un spineur de Pauli. Ceci étant précisé les orbitales HF (traditionnelles) sont cherchées de la forme (n dénombrant les diverses fonctions radiales indépendantes, on a, λ étant donné, $n \leq N_\lambda$ pour les orbitales occupées, $n > N_\lambda$ pour les inoccupées)

$$\phi_i = \phi_{n\lambda\mu} = R_{n\lambda}(r) \cdot \chi_{\lambda\mu}(\theta, \varphi, \dots) \quad (28)$$

Dans la méthode UHF l'orbitale ϕ_i entière est variée ; en contrepartie ici :

- la fonction $R_{n\lambda}$ est "contrainte" à être identique pour des orbitales qui correspondent à des valeurs de μ différentes. Il n'y a de plus qu'une fonction angulaire par orbitale ϕ_i .
- les orbitales (28) sont substituées dans l'expression de la valeur moyenne de l'énergie que l'on intègre sur les variables angulaires (et internes). Seulement après, le calcul variationnel est mené sur les fonctions radiales $R_{n\lambda}(r)^2$. L'équation de variation (19) prend la forme plus particulière :

$$\delta \phi_{n\lambda\mu} = \delta R_{n\lambda} \cdot \chi_{\lambda\mu} = R_{t\lambda} \cdot d\alpha \cdot \chi_{\lambda\mu} \quad (29)$$

$d\alpha$ étant une constante infinitésimale

$R_{t\lambda}$ est une fonction radiale, orthogonale à toutes les fonctions $\{R_{p\lambda}, p \leq N_\lambda\}$

L'équation (18) qui est analogue à $\delta \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = 0$ prend la forme :

$$\sum_{\mu(n\lambda)} \langle R_{t\lambda} \cdot \chi_{\lambda\mu} | \mathcal{H}_0 | R_{n\lambda} \cdot \chi_{\lambda\mu} \rangle = 0 \quad (30)$$

En appelant $d(n\lambda)$ le nombre de valeurs de μ dans l'ensemble $\mu(n\lambda)$, (c'est donc le nombre des divers facteurs angulaires associés à la même fonction radiale $R_{n\lambda}$) on peut définir un opérateur hamiltonien effectif (mais radial) par intégration sur les variables angulaires et internes $d\Omega$

$$[\mathcal{H}_0]_{n\lambda} = \frac{1}{d(n\lambda)} \cdot \sum_{\mu(n\lambda)} \int d\Omega \cdot \chi_{\lambda\mu}^* \cdot \mathcal{H}_0 \cdot \chi_{\lambda\mu} \quad (31)$$

et obtenir les équations Hartree-Fock "traditionnelles" pour orbitales occupées de Φ_0 :

$$[\mathcal{H}_0]_{n\lambda} \cdot R_{n\lambda} = \sum_{p=1}^{N_\lambda} \varepsilon_{pn} \cdot R_{p\lambda} \quad n \leq N_\lambda \quad (32)$$

L'opérateur $[\mathcal{H}_0]_{n\lambda}$ est donc obtenu à partir de l'opérateur $\mathcal{H}_0$ (construit sur les fonctions restrictives (28)) en éliminant, par l'intégration (31), toutes les composantes de $\mathcal{H}_0$ qui connectent des fonctions ayant des propriétés de transformation différentes par les opérations du groupe (donc ayant des valeurs de λ ou de μ différentes). On moyenne ensuite sur les valeurs de μ qui représentent les orbitales occupées pour chaque valeur de n . Les difficultés de la méthode UHF-couches ouvertes :

- 1) la "distorsion" ne permet pas de classer les orbitales occupées en termes du groupe de symétrie de l'hamiltonien. La levée de dégénérescence est alors délicate.
- 2) le calcul de l'énergie de corrélation (par interaction de configuration est lui aussi difficile (paragraphe III) lorsque les orbitales n'ont pas des propriétés de transformation simples,

peuvent être aussi tournées par introduction explicite des propriétés de transformation des orbitales dans la théorie. Il faut cependant voir que l'orthogonalité des fonctions radiales qui est utilisée ici conduit à des conditions supplémentaires dans le calcul variationnel. Ceci introduit des multiplicateurs de Lagrange dans les équations (32). La matrice des multiplicateurs de Lagrange n'est en général pas diagonalisable (comme en (21)) de sorte que les équations HF traditionnelles peuvent mettre en jeu des hamiltoniens effectifs différents pour des orbitales différentes ayant les mêmes nombres quantiques angulaires.

La méthode des restrictions de symétrie et d'équivalence suit une procédure quasi-analogue à la précédente :

- 1) les composantes de $\mathcal{H}_0$ qui connecteraient des valeurs différentes de λ ou de μ sont supprimées : c'est la restriction de symétrie.
- 2) afin d'obtenir des équations canoniques, un opérateur indépendant de n est obtenu soit en choisissant une valeur particulière de μ et en résolvant les équations, soit en moyennant ($\mathcal{P}(31)$) sur un ensemble de valeurs de μ qui ne dépend pas de n : ceci est la restriction d'équivalence (qui comporte donc un choix entre deux possibilités).

$$[\mathcal{H}_0]_{\lambda\mu} R_{n\lambda} = \varepsilon_n R_{n\lambda} \quad \text{avec} \quad [\mathcal{H}_0]_{\lambda\mu} = \int d\Omega \chi_{\lambda\mu}^* \cdot \mathcal{H}_0 \cdot \chi_{\lambda\mu} \quad (33)$$

L'hamiltonien est donc cette fois le même pour toutes les orbitales (d'un système à couche ouverte) ayant les mêmes propriétés de symétrie.

Il en découle l'orthogonalité de ces orbitales et l'absence de multiplicateurs de Lagrange dans (33). Cette méthode est toujours appliquée à un déterminant unique ce qui implique que les dégénérescences doivent être levées après le calcul Hartree-Fock (comme dans la méthode UHF) et non avant (méthode Hartree-Fock traditionnelle).

III - METHODES HARTREE-FOCK GENERALISEES

La rapide étude des méthodes Hartree-Fock "classiques" met en lumière le gain que l'on retire d'une formulation mettant en jeu un hamiltonien effectif commun aux orbitales des couches fermées et ouvertes. Le problème majeur qui reste posé est cependant le traitement des combinaisons linéaires de déterminants de Slater et plus particulièrement des dégénérescences inhérentes aux couches ouvertes. Ce problème est indirectement traité (puisqu'il l'est après le calcul variationnel) dans l'analyse de l'énergie de corrélation. Il reçoit un début de traitement direct (dans le calcul variationnel lui-même) par la méthode de Brueckner mais il n'est vraiment pris "à bras le corps" que dans les méthodes de Roothaan et de Löwdin.

3.1. Formalisme de Roothaan ¹⁴

Ce traitement de la couche ouverte obéit aux hypothèses suivantes :

- 1) la fonction d'onde totale est une combinaison de déterminants de Slater; chacun d'eux est formé d'abord d'une couche fermée (ϕ_c) d'orbitales ($k, l, \dots$) doublement occupées, ensuite d'une couche ouverte d'orbitales (m, n) partiellement occupées choisies dans un ensemble (ϕ_o). Les déterminants différents contiennent différents sous-ensembles de ϕ_o . L'ensemble $\phi = \{ \phi_c, \phi_o \}$ est supposé orthonormal.
- 2) la valeur moyenne de l'énergie est supposée être donnée par :

$$E = 2 \sum_k H_k + \sum_{kl} (2J_{kl} - K_{kl}) + \left\{ 2 \sum_m H_m + \sum_{mn} (2aJ_{mn} - bK_{mn}) \right\} + 2 \sum_{km} (2J_{km} - K_{km}) \quad (34)$$

- le nombre f est le quotient du nombre de spinorbitales occupées dans la couche ouverte par le nombre total de spinorbitales pouvant l'être ($0 < f < 1$). a et b diffèrent pour différents états de la même configuration. Ces trois coefficients a , b , f , doivent être déterminés avec précautions car ils tiennent compte des dégénérescences.
- le premier terme de (34) représente l'énergie de la couche fermée, le second celui de la couche ouverte et le troisième et dernier l'énergie d'interaction entre ces deux couches.

On définit les opérateurs hermitiens L_i ("Coulomb coupling operator") et M_i ("exchange coupling operator") associés à l'orbitale ϕ_i par :

$$L_i \phi = \langle \phi_i | f \sum_m J_m | \phi \rangle \cdot \phi_i + \langle \phi_i | \phi \rangle \cdot f \sum_m J_m \phi_i \quad (35)$$

$$M_i \phi = \langle \phi_i | f \sum_m K_m | \phi \rangle \cdot \phi_i + \langle \phi_i | \phi \rangle \cdot f \sum_m K_m \phi_i \quad (36)$$

et pour chacune des 4 familles d'opérateurs $A = \{J, K, L, M\}$ on définit les opérateurs associés à la couche fermée (A_c), à la couche ouverte (A_o), à l'ensemble des deux couches (A_T) par :

$$A_c = \sum_k A_k, \quad A_o = \sum_m A_m, \quad A_T = A_c + A_o \quad (37)$$

Le problème variationnel consiste alors à minimiser l'énergie (34) par rapport aux orbitales ϕ soumises à la contrainte de normalisation. Ceci revient à introduire des multiplicateurs de Lagrange inter-couches θ_{mk} couplant une orbitale k de la couche fermée à une orbitale m de la couche ouverte (les multiplicateurs intra-couches θ_{kl} , θ_{mn} pouvant se "diagonaliser" par deux transformations unitaires, l'une dans le sous-espace ϕ_c , l'autre dans ϕ_o). Si l'on note :

$$\alpha = \frac{1-a}{1-f} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1-b}{1-f} \quad (38)$$

la valeur des multiplicateurs est donnée par

$$\theta_{mk} = -f \langle \phi_m | 2\alpha J_o - \beta K_o | \phi_k \rangle \quad (39)$$

et leur introduction dans le calcul permet d'obtenir une seule équation aux valeurs propres donnant les orbitales ϕ_i de la couche fermée comme de la couche ouverte par :

$$F \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (40)$$

$$F = H + (2J_T - K_T) + 2\alpha (L_T - J_0) - \beta (M_T - K_0) \quad (41)$$

Dans ce formalisme l'énergie (34) peut s'exprimer par :

$$E = \sum_K (H_K + \epsilon_K) + f \sum_m (H_m + \epsilon_m) - f \cdot \sum_{km} (2\alpha \cdot J_{km} - \beta \cdot K_{km}) - f^2 \cdot \sum_{mn} (2\alpha \cdot J_{mn} - \beta \cdot K_{mn}) \quad (42)$$

En définitive le traitement de Roothaan est conçu de façon à ce que les équations SCF (40) conduisent à des solutions qui soient des orbitales de symétrie, (groupées donc en sous-ensembles, chacun se transformant sous l'effet des opérations de symétrie du groupe suivant une représentation irréductible de ce groupe). Dans (34) les sommations incluent uniquement de tels sous-ensembles dégénérés complets ; si ceci ne pose pas de problèmes pour les couches fermées, dans le cas d'une couche ouverte, on tient compte de l'occupation partielle d'un sous-ensemble dégénéré par le "nombre d'occupation" fractionnaire f . L'énergie totale apparaît de ce fait comme la valeur moyenne de toutes les énergies des fonctions d'onde dégénérées de l'état considéré et les fonctions obtenues sont les meilleures pour cet ensemble de fonctions d'onde (et non plus pour un unique déterminant de Slater).

Il faut conclure sur le domaine d'utilisation de cette méthode qui de toute évidence dépend de la possibilité d'exprimer l'énergie sous la forme (34). Il y a trois classes d'états qui vérifient une telle relation :

- 1) la couche demi-fermée qui consiste en un ou plusieurs systèmes complets d'orbitales dégénérées, les orbitales étant simplement occupées, tous les spins des électrons étant parallèles. C'est l'état fondamental de cette configuration. Dans ce cas $f = 1/2$, $a = 1$ et $b = 2$. Un exemple atomique est l'état 5S du carbone : $1s^2.2s.2p^3$, un exemple moléculaire est l'état excité triplet d'une molécule dont l'état fondamental possède une structure de couche fermée, l'excitation mettant en jeu, au départ et à l'arrivée, des orbitales non dégénérées.
- 2) tous les états issus des configurations $\pi^N, \delta^N, \dots (1 \leq N \leq 3)$ d'une molécule linéaire
- 3) tous les états issus des configurations $p^N, 1 \leq N \leq 5$ d'un atome.

3.2. Formalisme de Löwdin : opérateurs de projection ¹⁵

Lorsque les états propres d'un hamiltonien H sont dégénérés on suppose qu'un opérateur Λ ayant un nombre fini de valeurs propres discrètes ($\lambda_1 \dots \lambda_n$) peut "classer" ces états dégénérés. Une fonction arbitraire Ψ appartenant à l'espace de dégénérescence sera développée en :

$$\Psi = \sum_{k=1}^n a_k \cdot \psi_k \quad (43)$$

où Ψ_k est la fonction propre de Λ associée à la valeur propre λ_k . Puisque le facteur $(\Lambda - \lambda_p)$ annihile le terme $k = p$ de ce développement, l'opérateur

$$\Theta_p = \prod_{\substack{k=1 \\ (k \neq p)}}^n \frac{\Lambda - \lambda_k}{\lambda_p - \lambda_k} \quad (44)$$

extraît la composante en Ψ_p de Ψ (ou donne la "projection orthogonale" de Ψ sur l'état propre de Λ ayant la valeur propre λ_p)

$$\Theta_p \cdot \Psi = a_p \cdot \Psi_p \quad (45)$$

Cet opérateur Θ_p est un "opérateur de projection" qui vérifie l'équation de Cayley-Hamilton d'une part :

$$(\Lambda - \lambda_p) \cdot \Theta_p = 0 \quad (46)$$

et d'autre part la relation caractéristique des opérateurs de projection :

$$\Theta_p^2 = \Theta_p \quad (47)$$

Le schéma Hartree-Fock classique vaut surtout par le fait qu'un déterminant de Slater unique Ψ_0 est la fonction d'onde antisymétrisée la plus simple qui conserve l'idée physique de N particules se déplaçant indépendamment l'une de l'autre dans N spinorbitales $\psi_1 \dots \psi_N$

$$\Psi_0 = (N!)^{-1/2} \det \{ \psi_1 \dots \psi_N \} \quad (48)$$

(Cette visualisation physique était très utile pour la construction des états ionisés et excités). Soit alors dans un cas de dégénérescence l'opérateur Λ (agissant dans l'espace de configuration ordinaire décrit par les coordonnées $x_1, x_2 \dots$) classant les états dégénérés et Θ_p l'opérateur (44) sélectionnant la fonction propre associée à λ_p . La fonction

$$\Psi = \Theta_p \Psi_0 \quad (49)$$

est une somme de déterminants de Slater (en cela elle perd son sens physique) et est de plus invariante dans toute transformation unitaire des deux groupes d'orbitales asso-

ciées aux deux types de spin. Les propriétés du système pourront donc être exprimées en fonction de l'invariant ^{16 17}

$$\rho(x_1, x_2) = \sum_{k=1}^N \psi_k^*(x_1) \cdot \psi_k(x_2) \quad (50)$$

Cet invariant vérifie les deux relations matricielles

$$\rho^2 = \rho \quad \text{et} \quad \text{Trace}(\rho) = N \quad (51)$$

La valeur moyenne de l'énergie s'exprime alors par :

$$\frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\langle \psi_0 | \theta_l^\dagger H \theta_l | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \theta_l^\dagger \theta_l | \psi_0 \rangle} \quad (52)$$

expression qui est formellement analogue à celle que l'on obtient pour un déterminant unique et (sans oublier cependant la forme particulière de la condition de normalisation) un hamiltonien composé :

$$\Omega = \theta_l^\dagger H \theta_l \quad (53)$$

La situation physique du système dégénéré peut donc être décrite soit avec un hamiltonien ordinaire H et une fonction d'onde pluri-déterminantale Ψ , soit avec un hamiltonien composé Ω et une fonction d'onde mono-déterminantale ψ_0 . Ceci est en quelque sorte analogue aux deux descriptions équivalentes du temps en mécanique quantique : dans la représentation de Schrödinger, l'hamiltonien est fixé et la fonction d'onde dépend du temps; dans la représentation d'Heisenberg l'hamiltonien dépend du temps et la fonction d'onde est fixée.

L'hamiltonien composé peut être développé en :

$$\Omega = \Omega_0 + \sum_i \Omega_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \Omega_{ij} + \dots \quad (54)$$

. à titre d'exemple, si toutes les orbitales de base dans (48) sont strictement orthogonales et si N est pair ($N = 2n$) l'hamiltonien "composé" Ω se limite à l'ordre 4 lorsque l'hamiltonien H est d'ordre 2:

$$H = H_0 + \sum_i H_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} H_{ij} \quad \text{avec} \quad H_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (55)$$

$$\Omega = H_0 + \sum_i H_i + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{l(l+1) - n}{n^2} (S^2 - n) \right) \cdot \sum_{i,j} H_{ij} \quad (56)$$

L'opérateur S^2 peut s'exprimer de diverses façons :

$$S^2 = S^+ S^- + S_z^2 - S_z \quad (57)$$

$$S^2 = -\frac{1}{4} N(N-4) + \sum_{i < j} P_{ij}^\pi \quad (58)$$

(P_{ij}^σ étant l'opérateur permutant les spins de i et j).

Pour un déterminant unique Ψ_0 toutes les matrices densité d'ordre ≥ 2 peuvent s'exprimer sous forme de déterminants mettant en jeu la matrice densité du premier ordre (50) ¹⁶. L'énergie moyenne prend la forme (dans laquelle on ne tient pas compte de la condition de normalisation qui existe au dénominateur de (52)).

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \Omega_0 + \int \Omega_1 \rho(1,1) dx_1 + \frac{1}{2!} \int \Omega_{12} \begin{vmatrix} \rho(1,1) & \rho(1,2) \\ \rho(2,1) & \rho(2,2) \end{vmatrix} dx_1 dx_2 + \dots \quad (59)$$

et le principe variationnel $\delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0$ conduit aux équations Hartree-Fock généralisées :

$$\Omega_{\text{eff}}(1) \cdot \Psi_k(1) = \sum_{l=1}^N \Psi_l(1) \cdot \varepsilon_{lk} \quad (60)$$

où l'opérateur monoélectronique effectif est donné par : (P_{ij} échangeant toujours les coordonnées x_i et x_j)

$$\Omega_{\text{eff}}(1) = \Omega_1 + \int \Omega_{12} (1 - P_{12}) \cdot \rho(2,2) dx_2 + \frac{1}{2} \int \Omega_{123} \cdot (1 - P_{12} - P_{13}) \begin{vmatrix} \rho(2,2) & \rho(2,3) \\ \rho(3,2) & \rho(3,3) \end{vmatrix} dx_2 dx_3 + \dots \quad (61)$$

La matrice hermitienne ε_{lk} des multiplicateurs de Lagrange peut être diagonalisée par une transformation unitaire des spinorbitales Ψ_k , il en résulte l'équation aux valeurs propres :

$$\Omega_{\text{eff}}(1) \cdot \Psi_k(1) = \varepsilon_k \cdot \Psi_k(1) \quad (62)$$

L'opérateur Ω_{eff} étant hermitien les fonctions propres associées à des valeurs propres différentes sont orthogonales. Plus précisément, ceci provient du fait qu'aucune contrainte n'a été imposée aux deux groupes de spinorbitales ; on se libère en particulier de l'idée d'orbitales doublement occupées (Ainsi dans l'étude ¹⁸ des premiers états excités 3P et 1P du beryllium on est forcé de prendre $\varepsilon_{1s,2s} \neq 0$ dès que l'on suppose l'orbitale $1s$ doublement remplie).

En conclusion, même dans les cas de dégénérescence, le formalisme de l'hamiltonien "effectif" peut être conservé mais tous les termes qui le constituent contiennent des "couplages" entre différentes spinorbitales (apparition de "forces" mettant en jeu plusieurs particules). Dans le modèle de la "particule indépendante" une dégénérescence peut donc être décrite en utilisant un hamiltonien effectif contenant des "couplages de dégénérescence". Qui plus est le degré de liberté supplémentaire dont on dispose (orbitales différentes pour les spins différents) peut être utilisé pour inclure des effets de corrélation en choisissant les spinorbitales de façon à ce que les électrons de spin contraire puissent s'éviter (le problème se pose avec moins d'acuité pour les électrons de même spin puisqu'alors la cavité de Fermi est en partie décrite par le principe de Pauli qui requiert l'antisymétrisation de la fonction d'onde par rapport à l'échange des électrons).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- 1 a) L. Brillouin, Actualités Sci. et Ind. n° 159 (1934)
- 2 b) R. Lefebvre, Comptes-Rendus, 237, 1158 (1963)
- 3 R.K. Nesbet, Proc. Roy. Soc (London) A 230 - 312 (1955)
- 4 R.K. Nesbet, Rev. Mod. Phys, 33, 28 (1961)
- 5 P.O. Löwdin, Phys. Rev. 97, 1509 (1955)
- 6 E.U. Condon et G.H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press,
New-York 1951 p. 169-174
- 7 V. Fock, Z. Physik, 61, 126 (1930); 62, 795 (1930)
- 8 a) K.A. Brueckner, Phys. Rev. 96, 508 (1954); 97, 1353 (1955)
- 9 b) K.A. Brueckner, C.A. Levinson et H.M. Mahmoud, Phys. Rev. 95, 217 (1954)
- 10 c) K.A. Brueckner et W.Wada, Phys. Rev. 103, 1008 (1956)
- 11 P.O. Löwdin, J. Math. Phys. 3, 1171 (1962)
- 12 C.A. Coulson et I. Fisher, Phil. Mag. 40, 386 (1949)
- 13 R.K. Nesbet, Phys. Rev. 109, 1017 (1958)
- 14 J.E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. (London) A 198, 1.14 (1949)
- 15 J.E. Lennard-Jones et J.A. Pople, ibid, A. 202 - 165 (1950)
- 16 J.E. Lennard-Jones, J. Chem. Phys., 20, 1024 (1952)
- 17 C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 32, 179 (1960)
- 18 P.O. Löwdin, Phys. Rev. 97, 1509 (1955)
- 19 P.O. Löwdin, Phys. Rev. 97, 1490 (1955)
- 20 R. McWeeny, Rev. Mod. Phys., 32, 335 (1960)
- 21 D.R. Hartree et W. Hartree, Proc. Roy. Soc. (London) A. 154 - 588 (1936)

INTRODUCTION

L'étude de la structure vibrationnelle de la transition électronique ($N \rightarrow V$) de l'éthylène dans le domaine 1600-2200 Å a conduit à diverses hypothèses concernant la géométrie de cette molécule dans son premier état excité singulet.

- . Wilkinson et Mulliken ¹ affectent cette série de bandes à la vibration de "stretching" ν_2 de la liaison C-C (ceci en analogie avec le système Shumann-Runge de O_2) dont ils estiment la longueur, dans cet état, à 1.69 Å.
- . McDiarmid et Charney ² affectent cette même série à la vibration de "twisting" ν'_4 de l'état excité et concluent que les deux groupements CH_2 sont twistés de 90° l'un par rapport à l'autre dans cet état singulet.
- . Ogilvie ³ suggère que la vibration ν_{12} de "bending" hors du plan rend bien compte des intervalles vibrationnels et des effets isotopiques, il penche pour une structure non plane, quasi-éclipsée.
- . enfin Merer et Mulliken ⁴ obtiennent un excellent accord avec les spectres expérimentaux en tenant compte à la fois des vibrations de stretching et de twist et en supposant une barrière de potentiel sinusoïdale. La géométrie d'équilibre verrait les deux groupements CH_2 twistés à 90° l'un par rapport à l'autre et séparés par une liaison C-C de 1.44 Å.

Ce simple rappel montre qu'une question qui pouvait sembler relativement simple reste partiellement incomprise. La bande "mystérieuse" des oléfines ⁵ serait un autre exemple de question suscitant de telles controverses. L'interprétation théorique des spectres en termes de "mouvements internes" dans l'espèce excitée, qualitativement amorcée par Walsh ⁶ et Mulliken ⁷, semblerait donc quelque peu marquer le pas. Si cependant on se pose, non plus en spectroscopiste, mais en chimiste, on peut penser que certains types de mouvements secondaires (en particulier les mouvements "hors du plan" qui, dans l'éthylène, produiraient un arrangement pyramidal autour de chaque atome de carbone) auront, sur la réactivité photochimique, des incidences moindres que les mouvements primaires (relaxation des liaisons et twist des groupes CH_2) du moins quand ces derniers ont toute latitude d'intervention. Dans les cas où les mouvements "primaires" sont bloqués (cycles tendus, substituants volumineux) les mouvements "secondaires" pourront venir comme premier secours afin de stabiliser l'espèce excitée. Partant de cette idée simple, peut-être simpliste, il semble donc, quand on se préoccupe de réactivité, préférable d'étudier dans une première phase les mouvements "primaires".

Deux démarches peuvent alors être envisagées :

- a) une étude limitant le nombre des électrons (deux ou quatre pour l'éthylène) ou le nombre des intégrales calculées (ZDO, CNDO/2) mais permettant une analyse physique facile des divers termes. Un tel calcul sera ici rapidement effectué sur l'éthylène.
- b) une étude "ab initio" complète tenant compte de tous les électrons comme de toutes les intégrales mais impliquant un "budget calcul" solide. L'acroléine, sera l'objet d'un tel calcul, beaucoup plus fouillé (il portera en effet aussi sur les mouvements secondaires "out of plane") puisque sur ses résultats devra s'appuyer toute tentative d'interprétation de la photochimie des énones.

I - ETHYLENE : Problème à quatre électrons.

L'éthylène est considéré ici comme un système à quatre électrons, les deux électrons de la liaison σ_{CC} étant traités comme des électrons de valence. L'énergie des états singulet V et triplet T sera étudiée en fonction des deux mouvements primaires qui sont :

- a) la relaxation de la liaison centrale $C_{(1)}C_{(2)}(R)$
- b) le twist θ du groupement $C_{(1)}H_2$ par rapport au groupement $C_{(2)}H_2$ laissé immobile.

La symétrie de l'ensemble, D_2 lorsque θ est quelconque, devient D_{2h} en l'absence de twist (molécule plane) et D_{2d} lorsque le twist est de 90° .

Le système π est sensible à la variation de ces deux variables (R, θ) mais le squelette σ est supposé insensible à toute variation θ . L'hybridation sp^3 des deux atomes de carbone ne se modifie pas (en première approximation) lorsque le twist augmente de 0 à 90° .

1) La description au niveau atomique (Figure V 1) utilise les orbitales 2s, 2px, 2py et 2pz simplement notées s, x, y, z. L'atome de carbone $C_{(1)}$ sera scindé en :

- . un électron π occupant l'orbitale atomique : $(z_1 - \lambda y_1) / \sqrt{1+\lambda^2}$. Celle-ci résulte de la composition vectorielle des orbitales z_1 et y_1 avec $\tan \theta = \lambda$. Cette notation sera allégée en utilisant $a = 1/\sqrt{1+\lambda^2} = \cos \theta$.

- . un électron σ occupant l'orbitale hybride sp^3 :

$$\chi_1 = (3)^{-1/2} \{ s_1 + \sqrt{2} \cdot x_1 \} \quad (1)$$

- . un "coeur" regroupant le noyau (charge + 6) et les quatre électrons laissés pour compte. La charge globale de ce coeur ponctuel est notée Z_1 , sa valeur sera examinée ultérieurement.

L'atome $C_{(2)}$ sera décrit d'une manière analogue; compte tenu de l'immobilité du groupement $C_{(2)}H_2$, l'électron π occupera l'orbitale atomique pure : z_2 .

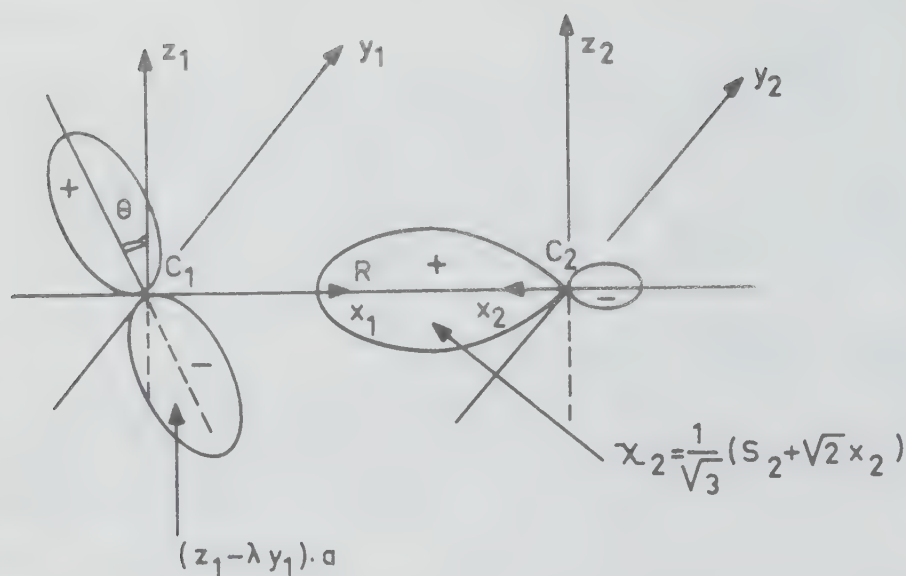


Figure V 1 - Description de la molécule d'éthylène twistée

2) La description au niveau moléculaire met en jeu trois orbitales déterminées par symétrie :

- les orbitales π (liante) et π^* (antiliante) (quoique cette dénomination perde sa signification lorsque le twist intervient) seront écrites :

$$\pi' = \frac{a(z_1 - \lambda y_1) + z_2}{\{2(1 + S_{\pi} \cdot a)\}^{1/2}} \quad (2)$$

$$\pi^{*'} = \frac{a(z_1 - \lambda y_1) - z_2}{\{2(1 - S_{\pi} \cdot a)\}^{1/2}} \quad (3)$$

S_z désignant le recouvrement $\langle z_1 | z_2 \rangle$ qui ne dépend que de R .

- l'orbitale σ (liante) fait, elle, intervenir le recouvrement $S_x = \langle x_1 | x_2 \rangle$ aisément exprimé en fonction des recouvrements des orbitales de base s et p via (1)

$$\sigma = \frac{s_1 + s_2}{\{2(1 + S_x)\}^{1/2}} \quad (4)$$

3) La description des états singulet et triplet est faite par les fonctions habituelles :

$$T = {}^3\pi \rightarrow \pi^* = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\pi \bar{\pi}^*| - |\pi^* \bar{\pi}| \} \quad (5)$$

$$V = {}^1\pi \rightarrow \pi^* = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\pi \bar{\pi}^*| + |\pi^* \bar{\pi}| \} \quad (6)$$

les énergies associées à ces fonctions d'onde se séparant en quatre termes : énergies des coeurs, des deux électrons σ , des deux électrons π et énergie d'interaction $\sigma\pi$:

$$E_T = E_{\text{cœur}} + (2h_{\sigma\sigma} + J_{\sigma\sigma}) + (h_{\pi\pi} + h_{\pi^*\pi^*} + J_{\pi\pi^*} - K_{\pi\pi^*}) + (2J_{\sigma\pi} - K_{\sigma\pi} + 2J_{\sigma\pi^*} - K_{\sigma\pi^*}) \quad (7)$$

$$E_V = E_{\text{cœur}} + (2h_{\sigma\sigma} + J_{\sigma\sigma}) + (h_{\pi\pi} + h_{\pi^*\pi^*} + J_{\pi\pi^*} + K_{\pi\pi^*}) + (2J_{\sigma\pi} - K_{\sigma\pi} + 2J_{\sigma\pi^*} - K_{\sigma\pi^*}) \quad (8)$$

expressions dans lesquelles h désigne l'hamiltonien monoélectronique et J et K les intégrales de Coulomb et d'échange. Deux problèmes se posent alors, l'un concernant les termes de coeur (évaluation de Z), l'autre les éléments de matrice de l'hamiltonien monoélectronique h .

a) La charge Z_1 de l'atome $C_{(1)}$ est celle qui est effectivement "vue" par les électrons σ (ou π). Les règles de Slater ⁹ évaluent cette charge à 3.25, elle est d'ailleurs plus souvent prise égale à 3.18 ⁸ lorsque l'on minimise l'énergie par rapport à elle. Il s'avère que cette valeur représente aussi une bonne approximation de la charge de $C_{(1)}$ subie par l'autre coeur $C_{(2)}$. L'effet d'écran entre les coeurs résulte de l'effet quasi-parfait des deux électrons $1s$ (on retire donc 2×0.85 de la charge nucléaire + 6), de l'effet des deux électrons σ "axiaux" (on retire donc 2×0.35) et des deux électrons π plus diffus (on retire donc au maximum 2×0.35). La valeur minimale de Z (faisant donc jouer des rôles identiques aux électrons σ et π) serait donc 2,9. Une valeur de 3.18 semble donc raisonnable; un raisonnement analogue est fait par S. Rothenberg ¹⁰ dans l'étude du moment dipolaire de la liaison CH.

b) les éléments de matrice de l'hamiltonien monoélectronique h ont été calculés par la méthode de Goeppert-Mayer et Sklar ¹¹. Si C_1 et C_2 représentent les potentiels créés par les coeurs 1 et 2 et si l'opérateur énergie cinétique, cet hamiltonien s'écrit :

$$h = \epsilon + C_1 + C_2 \quad (9)$$

Le potentiel C_1 est assimilé au potentiel de l'atome neutre supposé sphérique (h_1) diminué du champ d'un électron π dans l'orbitale z_1 et d'un électron σ dans χ_1

$$C_1 = h_1 - \int \frac{z_1^2}{r_{12}} \cdot d\tau_2 - \int \frac{\chi_1^2}{r_{12}} \cdot d\tau_2 \quad (10)$$

Les orbitales atomiques z_1 et x_1 sont d'autre part fonctions propres des deux équations :

$$\left\{ t + C_1 + \int \frac{x_1^2}{r_{12}} dx_2 \right\} z_1 = W_z \cdot z_1 \quad \text{avec} \quad W_z = -11.16 \text{ eV} \quad (11)$$

$$\left\{ t + C_1 + \int \frac{z_1^2}{r_{12}} dx_2 \right\} x_1 = W_x \cdot x_1 \quad \text{avec} \quad W_x = -15.62 \text{ eV} \quad (12)$$

W_z est l'énergie d'un électron $2p\pi$ dans un atome de carbone pris dans son état de valence tétragonal (W_x est celle d'un électron σ). Un tel formalisme (amélioré cependant pour tenir compte des phénomènes d'échange avec le coeur - phénomènes qui sont négligés ici - est utilisé par Burnelle et Litt dans l'étude des distorsions tétraédriques de l'éthylène¹².

Les intégrales de "pénétration" qui apparaissent alors sont notées ¹³

$$\langle A_r | \varphi_p \varphi_q \rangle = - \int h_r \cdot \varphi_p \cdot \varphi_q \cdot dx$$

$$r, p, q = (1, 2) \quad \text{et} \quad \varphi = (z, x) \quad (13)$$

L'élément de matrice monoélectronique $h_{\sigma\sigma}$ est ainsi donné par :

$$h_{\sigma\sigma} = W_x - \frac{1}{1 + S_x} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \langle A_1 | x_1 x_1 \rangle + \langle z_1^2 | x_1^2 \rangle + \langle z_2^2 | x_1^2 \rangle + \langle x_1^2 | x_2^2 \rangle \\ + \langle A_2 | x_1 x_2 \rangle + \langle z_1^2 | x_1 x_2 \rangle + \langle z_2^2 | x_1 x_2 \rangle + \langle x_1^2 | x_1 x_2 \rangle \end{array} \right. \quad (14)$$

formule dans laquelle la notation $\langle z_1^2 | x_1 x_2 \rangle$ désigne par exemple l'intégrale :

$$\langle z_1^2 | x_1 x_2 \rangle = \int z_1^2(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot x_1(2) \cdot x_2(2) \cdot dx_1 dx_2 \quad (15)$$

Les expressions (7) et (8) sont développées au niveau atomique en utilisant (2), (3) et (4). Ainsi les interactions de Coulomb entre les électrons σ et π sont données par l'expression :

$$2(J_{\sigma\pi} + J_{\sigma\pi'}) = \frac{2}{(1 + S_x)(1 - \alpha^2 S_z^2)} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \langle x_1^2 | z_1^2 \rangle + \langle x_1^2 | z_2^2 \rangle + 2 \langle x_1 x_2 | z_1^2 \rangle \\ - 2\alpha^2 S_z \cdot \langle x_1^2 | z_1 z_2 \rangle + \langle x_1 x_2 | z_1 z_2 \rangle \end{array} \right. \quad (16)$$

les expressions (7) et (8) peuvent donc alors numériquement être calculées pour tout couple (R, θ)

. les intégrales de "pénétration" étant obtenues par la méthode de Guérillot¹⁴

- . les intégrales de Coulomb, d'échange et hybrides (dans (14) et (16) par exemple) l'étant à partir de diverses tables ¹⁵.

Les figures V 2 et V 3 représentent, respectivement pour le singulet et le triplet, les courbes isoénergétiques $E(R, \theta) = \text{constante}$. Leur intérêt n'est pas dans une meilleure évaluation des énergies d'excitation verticales. Expérimentalement ces énergies sont de 4.6 ev pour l'état T ¹⁶ et 7.6 ev pour l'état V ¹⁷. Le présent calcul donne des valeurs de 3.5 et 11,8 ev (l'état fondamental incluant bien entendu l'interaction avec l'état doublement excité: $|\pi^* \pi^*|$) qui ne sont pas différentes de celles obtenues par divers calculs Hartree-Fock ¹⁷ dans lesquels l'énergie d'excitation triplet est toujours voisine de 3,4 ev, l'énergie singulet variant entre 9 et 12 ev.

L'aspect "géométrique" de ces courbes de potentiel (le seul cherché ici) corrobore de précédents calculs ^{17b} en ce sens que, dans le triplet comme dans le singulet, le mouvement de twist amène les groupements CH_2 à "l'orthogonalité" (la stabilisation maximale étant obtenue lorsque $\theta = 90^\circ$) et les complète en précisant la stabilisation amenée par la relaxation de la liaison CC.

- . dans le singulet la valeur optimale de R est de 1.42 Å. Cette valeur n'est pas éloignée de la valeur expérimentale de 1.44 Å obtenue par Mulliken ⁴. Un calcul CNDO/2 ¹⁸ montre que la géométrie optimale correspond à un angle HCH de 114° et à une longueur R de 1.38 Å. Les longueurs calculées par cette méthode étant trop courtes d'environ 0.05 Å ¹⁹ la concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux semble satisfaisante (peut-être uniquement par hasard d'ailleurs).
- . dans le triplet la liaison se relaxe un peu plus, elle atteint 1.46 Å. Un calcul "ab initio" complet effectué sur ce triplet par la méthode SCF open-shell (qui sera décrite et utilisée dans le paragraphe suivant pour l'acroléine) conduit à une liaison relaxée de 1.49 Å ²⁰, valeur qui corrobore le résultat présent.

Il semble donc qu'en dépit des approximations introduites dans ce simple calcul, (en particulier la structure ponctuelle des coeurs, les interactions attractives d'échange négligées dans le formalisme Goeppert-Mayer et Sklar, la méthode "orbitales virtuelles" utilisée dans la description de la couche ouverte) les valeurs géométriques trouvées sont cohérentes avec ce que l'on connaît actuellement. Si l'on doit rester prudent au niveau des valeurs "énergétiques" on peut cependant signaler deux faits :

- . la stabilisation due au mouvement de twist est largement supérieure à celle amenée par la relaxation (pour le singulet, la stabilisation totale de 2.36 ev est redevable pour 2.11ev au twist).
- . la stabilisation de "relaxation" est plus nette dans le triplet (0.7 ev) que dans le singulet (0.15 ev) tandis que les stabilisations totales sont voisines (2.24 ev et 2.36 ev).

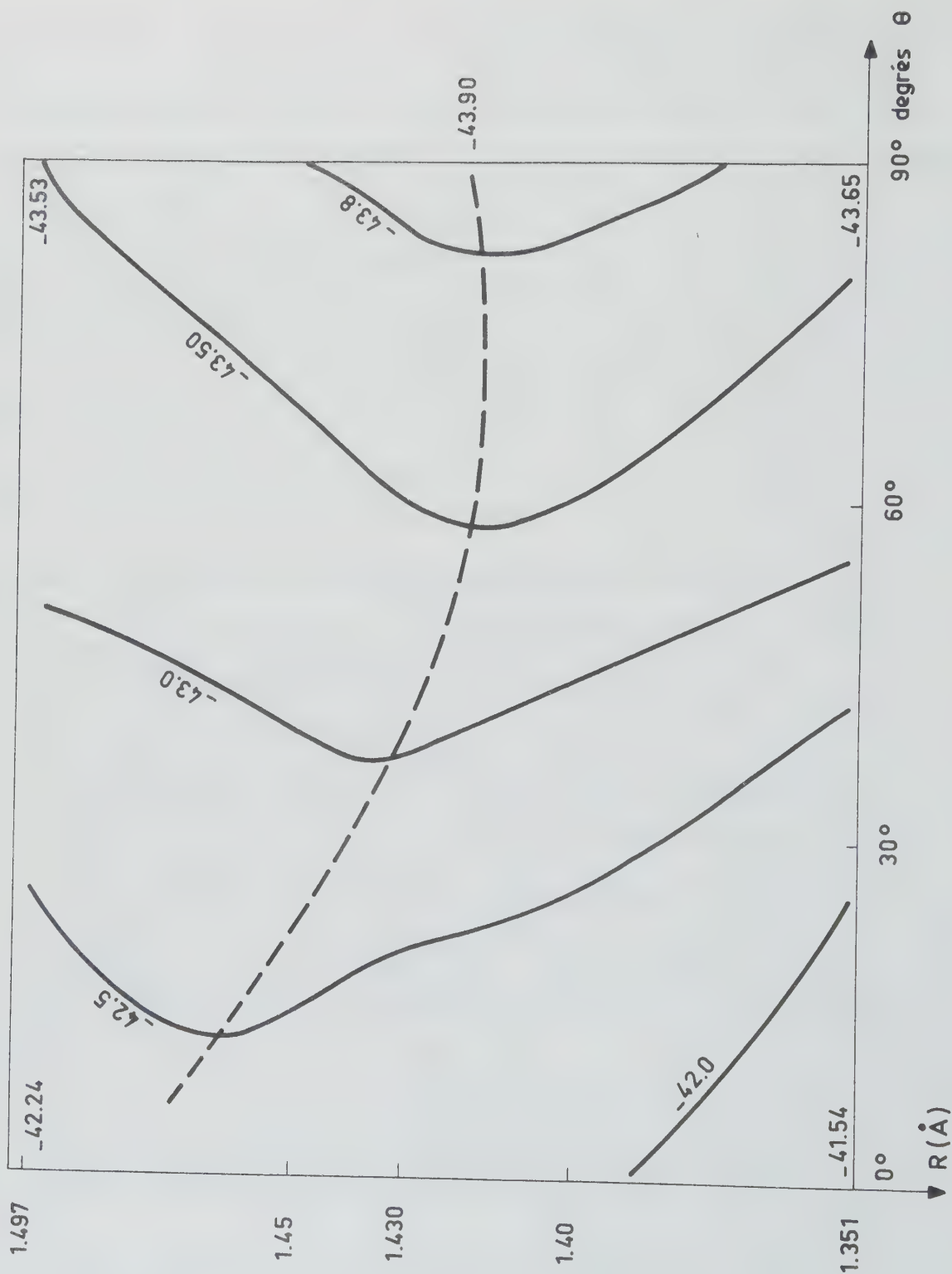


Figure V2 - Courbes isoénergétiques du singulet $\pi \rightarrow \pi^*$ de l'éthylène
(énergies en eV)

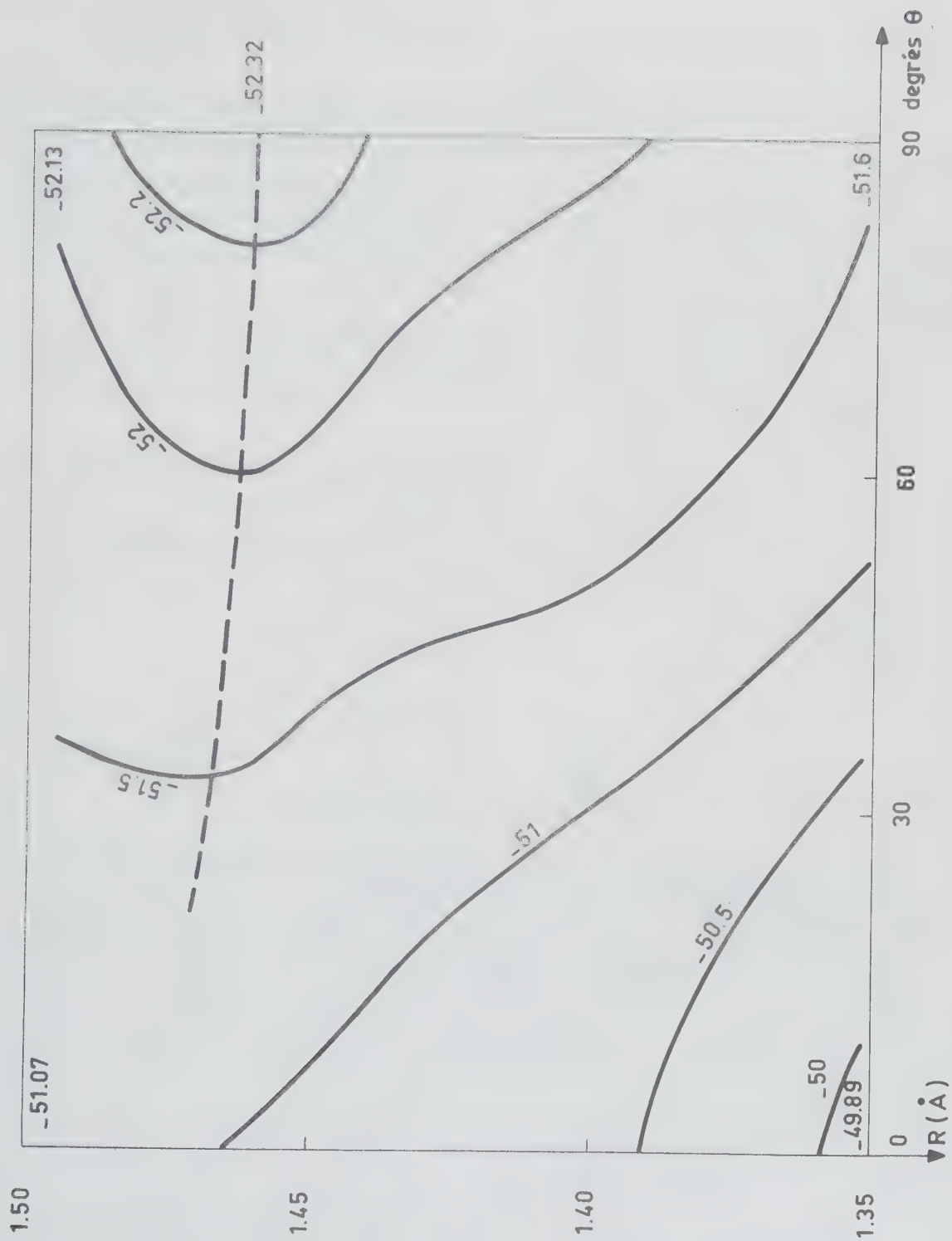


Figure V3 - Courbes isoénergétiques du triplet $\pi \rightarrow \pi^*$ de l'éthylène
(énergies en eV)

II - ACROLEINE2.1. Méthode Hartree-Fock "ab initio"

Tout calcul d'interaction de configuration mis à part la procédure générale de résolution de l'équation de Schrödinger pour les atomes et les molécules nécessite deux étapes relativement indépendantes : d'une part, le choix d'un système d'orbitales de base et l'évaluation sur ce système de toutes les intégrales mono et biélectroniques mettant en jeu les divers opérateurs de l'hamiltonien polyélectronique, d'autre part le calcul Hartree-Fock lui-même.

- 1) Les seules méthodes utilisables dans l'évaluation des intégrales polyélectroniques utilisent une base d'orbitales Gaussiennes ²¹. En utilisant dans le calcul suffisamment d'orbitales du type :

$$\eta_a = N_a \cdot r^{A+l_a} \cdot e^{-z_a \cdot r} \cdot Y(l_a, m_a; \theta, \varphi) \quad (17)$$

(où A est un entier, z_a un nombre positif quelconque, Y une harmonique sphérique normalisée) il est possible d'obtenir une fonction d'onde atomique de précision arbitraire.

Le calcul nécessite l'évaluation de toutes les intégrales :

$$\langle Q | ab \rangle = \int dx_1 \cdot \eta_a^*(1) \cdot Q(1) \cdot \eta_b(1) \quad Q = \left\{ 1, \frac{1}{r}, -\frac{1}{2}\Delta \right\} \quad (18)$$

$$\langle ab | cd \rangle = \int dx_1 \cdot dx_2 \cdot \eta_a^*(1) \cdot \eta_b(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \eta_c(2) \cdot \eta_d^*(2) \quad (19)$$

par des méthodes qui résultent de l'analyse mathématique AGTM ("alternate Gaussian transform method") de Shavitt et Karplus ²².

- 2) le programme effectue les calculs Hartree-Fock dans le cadre de la méthode des restrictions de symétrie et d'équivalence ²³ (chapitre IV) qui, même si elle diffère légèrement de la méthode Hartree-Fock traditionnelle, a donné, dans les exemples étudiés jusqu'ici, des résultats quasi-analogues. Les N orbitales SCF sont développées sur la base des M orbitales orthonormales :

$$\phi_i = \sum_{a=1}^M \eta_a x_{ai} \quad (20)$$

. dans la méthode "unrestricted Hartree-Fock" les équations matricielles s'écrivent canoniquement

$$\sum_{b=1}^M \left\{ \langle \mathcal{H}_0 | ab \rangle - \epsilon_i \cdot \langle 1 | ab \rangle \right\} \cdot x_{bi} = 0 \quad i = 1, \dots, M \quad (21)$$

$$\psi_1 = \left| \dots \pi_1 \bar{\pi}_1 n \bar{n} \pi_2 \bar{\pi}_2 \right|, \quad E_1 = -190.185 \text{ u.a.} \quad (23)$$

2) le calcul par simple excitation virtuelle $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ de l'énergie de l'état singulet ψ_2 (π_3^* est la troisième orbitale π , elle présente un caractère antiliant*) :

$$\psi_2 = S_{\pi_2 \rightarrow \pi_3^*} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| \dots \pi_2 \bar{\pi}_3^* \right| + \left| \dots \pi_3^* \bar{\pi}_2 \right| \right\}, \quad E_2 = -189.805 \text{ u.a.} \quad (24)$$

le calcul par double excitation virtuelle $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ de l'énergie de l'état doublement excité ψ_3 :

$$\psi_3 = S_{\pi_3^*} = \left| \dots \pi_1 \bar{\pi}_1 n \bar{n} \pi_3^* \bar{\pi}_3^* \right|, \quad E_3 = -189.619 \text{ u.a.} \quad (25)$$

le calcul par double excitation virtuelle $n \rightarrow \pi_3^*$ de l'énergie de l'état doublement excité ψ_4 :

$$\psi_4 = \left| \dots \pi_1 \bar{\pi}_1 \pi_2 \bar{\pi}_2 \pi_3^* \bar{\pi}_3^* \right|, \quad E_4 = -189.561 \text{ u.a.} \quad (26)$$

3) un calcul d'interaction de configuration (4x4) entre ces états. L'élément de couplage déterminant relie ψ_1 et ψ_3 ($K_{\pi_2 \pi_3^*} = 0.117 \text{ ua}$), les autres sont moins importants (0.013 entre ψ_1 et ψ_4 par exemple) ou nul (le théorème de Brillouin intervenant entre ψ_1 et ψ_2). L'énergie de l'état fondamental qui servira désormais de référence est abaissée à -190.208 ua .

La seconde racine de ce calcul d'interaction de configuration pose un problème intéressant qui touche la description des états excités. L'énergie de l'état singulet $S_{\pi_2 \rightarrow \pi_3^*}$ vaut -189.879 ua (ce qui correspond à une énergie d'excitation verticale de 210 kcal/mole , la valeur expérimentale (déterminée pour l'acroléine vapeur ²⁶) étant notablement inférieure : 132 kcal/mole). Un calcul couche ouverte direct conduit à une valeur plus mauvaise encore de -189.780 ua . L'état triplet associé $T_{\pi_2 \rightarrow \pi_3^*}$, lui, est mieux décrit : -190.063 ua ce qui correspond à une énergie d'excitation verticale de 90 kcal/mole (la valeur expérimentale ²⁷, correspondant à la bande 0.0 de la transition, étant de 70.4 kcal/mole). L'accord est encore meilleur avec le couple singulet (fonction d'onde ψ_5) et triplet né de l'excitation : $n \rightarrow \pi_3^*$:

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| \dots \pi_1 \bar{\pi}_1 \pi_2 \bar{\pi}_2 n \bar{\pi}_3^* \right| + \left| \dots \pi_3^* \bar{n} \right| \right\} \quad (27)$$

le singulet $S_{n \rightarrow \pi_3^*}$, d'énergie -190.079 a une énergie d'excitation verticale théorique de 80.9 kcal/mole (expérimentalement la bande 0.0 de la transition est à $73,8 \text{ kcal/mole}$ ²⁷).

le triplet $T_{\pi \rightarrow \pi_3^*}$ d'énergie -190.097 a une énergie d'excitation verticale théorique de 69.6 kcal/mole, expérimentale de 69.2 kcal/mole.

La seule valeur défectueuse concerne le singulet $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ qui a une énergie de corrélation de 3 ev supérieure à celle de l'état fondamental (le contraire serait plutôt prévisible). Si l'on considère simplement la liaison éthylénique $C_{(1)}C_{(2)}$ décrite en termes des deux orbitales atomiques ($2p_1$ et $2p_2$) la partie spatiale des fonctions d'onde (24) s'écrit :

$$\begin{aligned} T_{\pi_2 \rightarrow \pi_3^*} : & \quad 2p_1(1) \cdot 2p_2(2) - 2p_2(1) \cdot 2p_1(2) \\ S_{\pi_2 \rightarrow \pi_3^*} : & \quad 2p_1(1) \cdot 2p_1(2) - 2p_2(1) \cdot 2p_2(2) \end{aligned} \quad (28)$$

L'état triplet est l'état antiliant correspondant à la description (Heitler-London) de l'état fondamental de sorte que sa distribution de charge sera analogue à celle de cet état fondamental. L'état excité singulet est, lui, un état ionique (comme Mulliken l'a montré pour l'éthylène²⁸) et ne sera que grossièrement représenté par la fonction (24). Une description améliorée demande que les exposants des fonctions de base décrivant π_2 et π_3^* (égaux dans le calcul décrit ici) puissent être différents. La fonction d'onde singulet éthylénique se sépare alors en deux termes :

$$\begin{aligned} - \text{un terme ionique} & \quad \{ 2p_1(1) \cdot 2p'_1(2) + 2p'_1(1) \cdot 2p_1(2) \} - \{ 2p_2(1) \cdot 2p'_2(2) + 2p'_2(1) \cdot 2p_2(2) \} \\ - \text{un terme covalent} & \quad \{ 2p_1(1) \cdot 2p'_2(2) - 2p'_2(1) \cdot 2p_1(2) \} + \{ 2p'_1(1) \cdot 2p_2(2) - 2p_2(1) \cdot 2p'_1(2) \} \end{aligned} \quad (29)$$

et, de par le caractère ionique, l'exposant décrivant π_3^* sera très petit devant celui décrivant π_2 ²⁹. Les distributions spatiales du triplet et du singulet $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ sont d'ailleurs très différentes (les hamiltoniens Hartree-Fock diffèrent par $2K_{\pi}$ qui a une valeur importante) ; le singulet est beaucoup plus diffus, conséquence du caractère ionique de la fonction d'onde. Ce point est d'ailleurs général, il a été noté aussi bien pour les états $1^3\Sigma_u^-$ de la molécule H_2 ³⁰ que pour l'état $3\Sigma_u^+$ de O_2 ³¹ (une faible valeur de l'exposant de l'orbitale π_g est obtenue, évidemment après que les restrictions d'équivalence entre les diverses orbitales π_g aient été levées). En conclusion on peut de plus préciser qu'une fonction d'onde (29) exagère la nature diffuse de l'orbitale π_3^* (ainsi qu'on le sait depuis les calculs sur les ions négatifs de l'hydrogène et du lithium (32)). L'inclusion de la corrélation angulaire donnerait une meilleure distribution de charges.

Lorsque le groupement terminal OH est twisté à 90° le groupe d'orbitales (n, π_2, π_3^*) est remplacé par le groupe (n, y, π_3) . Les orbitales "n" (peu modifiée dans le twist) et peuvent être assimilées à des orbitales $2p_y$ quasi-pures centrées respectivement sur l'oxygène et le carbone $C_{(1)}$. L'orbitale π_3 (troisième des cinq orbitales π) est une orbitale "non liante" du type allylique "recouvrant" le squelette $C_{(2)}-C_{(3)}-O$.

Le singulet le plus bas a pour fonction d'onde :

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ | \dots n \bar{n} \pi_3 \bar{y} | + | \dots n \bar{n} y \bar{\pi}_3 | \right\} = S_{\pi_3 \rightarrow y} \quad (30)$$

et son énergie peut être calculée de deux manières.

- 1) la première répète la méthode utilisée à twist nul (et aussi, d'ailleurs, lorsque θ est quelconque). Un calcul couche fermée sans symétrie conduit, non pas aux orbitales de symétrie π_3 (antisymétrique par rapport au plan) et y (symétrique) mais à deux "combinaisons" $\pi_3 \pm y$.

L'interaction de configuration entre les deux couches fermées (la seconde étant toujours obtenue par double excitation virtuelle à partir de la première) :

$$| (\pi_3 + y) (\overline{\pi_3 + y}) | \quad \text{et} \quad | (\pi_3 - y) (\overline{\pi_3 - y}) |$$

conduit à une fonction d'onde dont la partie spatiale est formée d'un terme covalent qui s'écrit : $\pi_3(1) y(2) + \pi_3(2) y(1)$ et est très légèrement "polluée" par des termes ioniques : $\pi_3(1) \pi_3(2)$ et $y(1) y(2)$.

L'énergie du singulet ainsi obtenue est : -190.085 ua.

- 2) la seconde utilise directement un programme couche ouverte avec symétrie qui conduit à une partie spatiale purement covalente après orthogonalisation de π_3 et y . L'énergie est améliorée : -190.099ua. La barrière de rotation est alors de 68.4 kcal/mole. A titre de comparaison la barrière de rotation théorique pour l'éthylène est de 83 kcal/mole ^{17b}, la valeur expérimentale (obtenue comme énergie d'activation de l'isomérisation cis-trans du di-deutéro-éthylène) étant de 61.5 kcal/mole ³³.

Le triplet $T_{\pi_3 \rightarrow y}$ est l'état le plus stable à 90° . Son énergie, obtenue par un calcul couche ouverte avec symétrie, donnant une partie spatiale Heitler-London : $\pi_3(1)y(2) - \pi_3(2)y(1)$, est de -190.102 ua. Il se trouve donc 1.9 kcal/mole en dessous du singulet. La stabilisation du triplet $T_{\pi_2 \rightarrow \pi_3^*}$ est de 24.5 kcal/mole. Dans l'ordre des énergies croissantes on trouve ensuite le couple triplet-singulet $n \rightarrow y$ de fonction d'onde :

$$\psi_7 = S_{n \rightarrow y} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ | \dots \pi_3 \bar{\pi}_3 n \bar{y} | + | \dots \pi_3 \bar{\pi}_3 y \bar{n} | \right\} \quad (31)$$

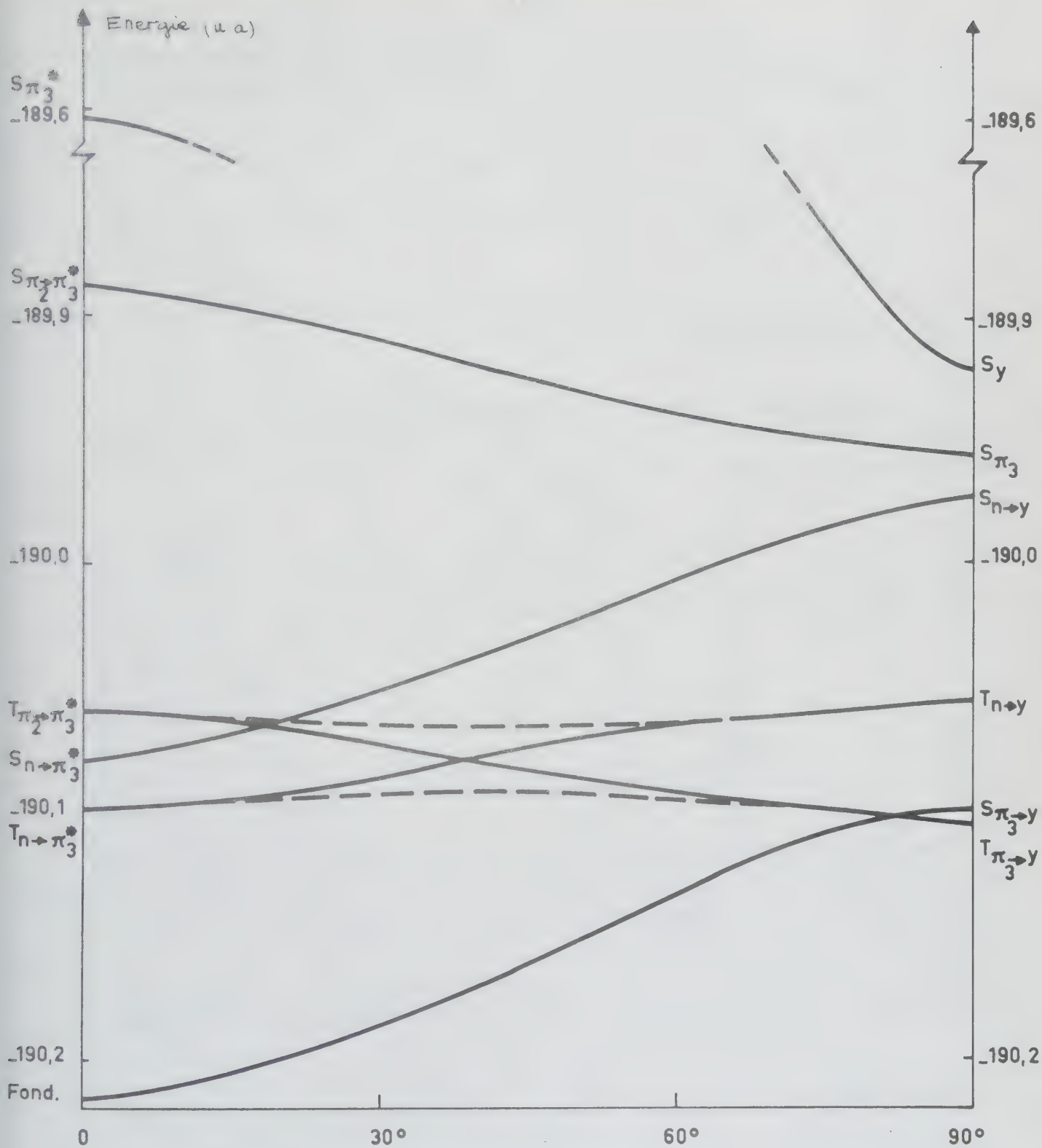


Figure V 5 - Evolution des états excités de l'acroléine lors du twist du groupement CH_2 terminal

Pour le moment (les interactions de configurations entre triplet seront envisagées dans le paragraphe suivant) on peut dire que le triplet $T_{n \rightarrow \pi^*}$ se déstabilise de 26.4 kcal/mole.

Les deux formes les moins stables sont évidemment les formes ioniques :

$$\begin{aligned} \Psi_8 = S_{\pi_3} &= |\dots n\bar{n} \pi_3 \bar{\pi}_3|, & E_8 &= -189.954 \text{ u.a.} \\ \Psi_9 = S_{\gamma} &= |\dots n\bar{n} \gamma \bar{\gamma}|, & E_9 &= -189.921 \text{ u.a.} \end{aligned}$$

La figure V 5 résume cette étude en montrant l'évolution des divers états lorsque le twist du groupement terminal CH_2 varie de 0 à 90°.

2.3. Evolution des triplets lors de la relaxation des liaisons.

La relaxation a été étudiée pour 6 autres systèmes ($R_1 R_2 R_3$) représentés dans le tableau suivant : (toutes les distances étant en Angströms)

	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
R_1	1.36	1.37	1.42	1.45	1.48	1.51	1.54
R_2	1.46	1.42	1.39	1.35	1.32	1.30	1.28
R_3	1.22	1.25	1.29	1.32	1.34	1.36	1.38

Les deux surfaces de potentiel des triplets sont représentées en fonction de $\{R\}$ et θ sur la figure V.6, toutes les énergies étant données en kcal/mole par rapport à l'énergie de référence -190.208 ua. Diverses conclusions géométriques peuvent être tirées de l'examen de ces surfaces.

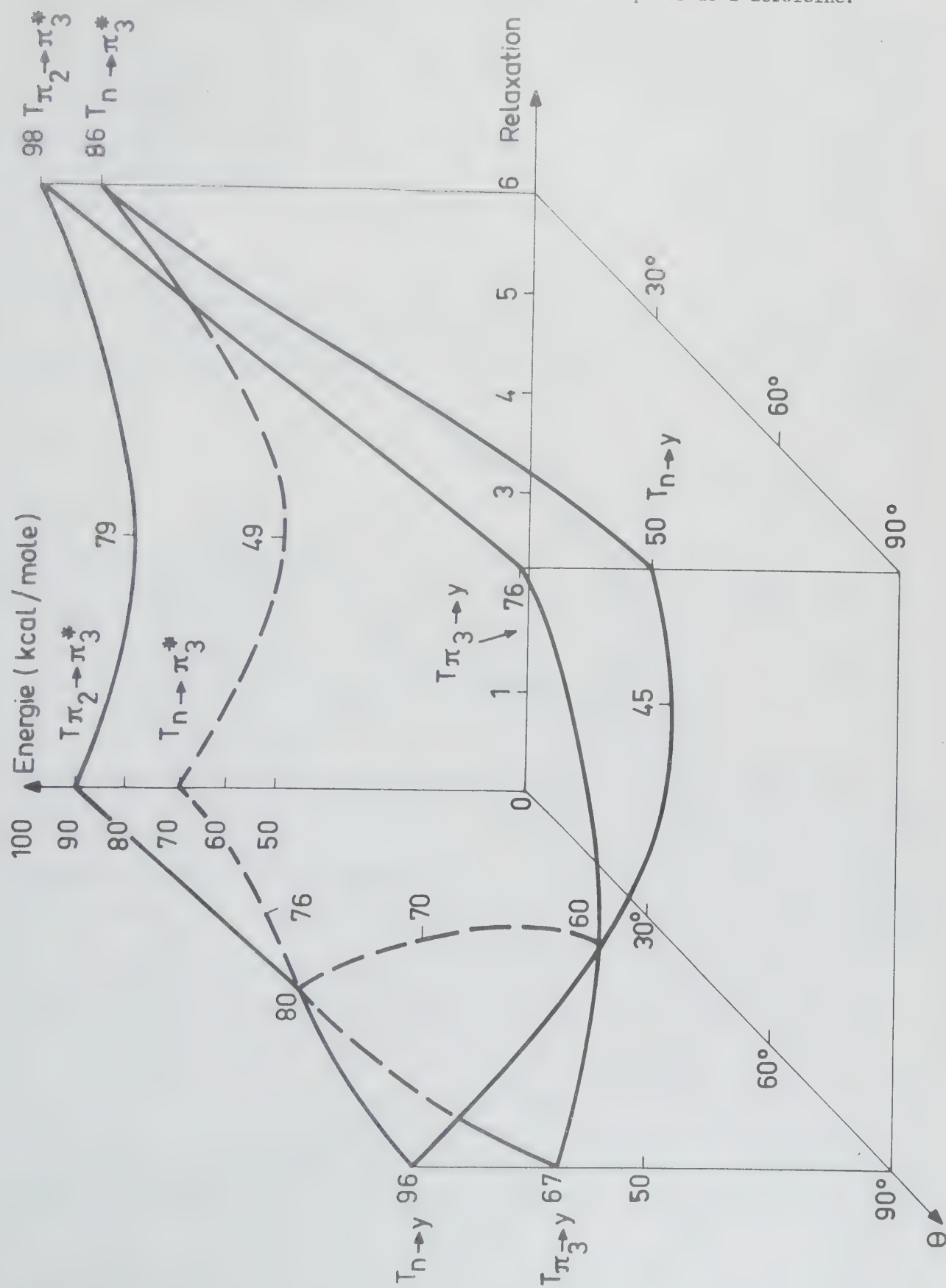
1) lorsque la molécule est plane ($\theta = 0$) les deux triplets se stabilisent par relaxation des liaisons. Les deux géométries optimales sont voisines et correspondent aux valeurs :

$$R_1 \sim 1.43 \text{ \AA} \quad R_2 \sim 1.37 \text{ \AA} \quad R_3 \sim 1.31 \text{ \AA}$$

La stabilisation du triplet $n \rightarrow \pi^*$ (20 kcal/mole) est supérieure à celle du triplet $\pi \rightarrow \pi^*$ (11 kcal/mole)

L'analyse du spectre d'absorption du singulet $n \rightarrow \pi^*$ (système à 3860 Å) et plus précisément de la distribution des intensités dans la progression principale (supposée

Figure V 6 - Surfaces de potentiel théoriques des deux triplets de l'acroléine.



représenter une vibration "pure" du groupement CO) a permis à Inuzuka ³⁴ d'estimer la longueur de la liaison CO (R_3) à 1.33 Å dans l'état excité. Avec la même hypothèse les lois de Badger et de Douglas Clark donnent des valeurs de 1.34 et 1.35 Å ^{27b}. Toutes ces valeurs sont donc voisines du résultat théorique (1.31 Å) (le singulet et le triplet ont des comportements analogues dans le calcul théorique) et sont cohérentes avec la distance CO dans le formaldéhyde excité (1.33 Å) ³⁵. L'analyse plus complète de Hollas ^{27a} conduit pour ce même état excité $S_{n \rightarrow \pi_3^*}$ à des valeurs

$$R_1 \sim 1.46 \text{ Å} ; \quad R_2 = 1.35 \text{ Å} ; \quad R_3 = 1.32 \text{ Å}$$

qui sont en bon accord avec les valeurs théoriques. De plus les angles CCC et CCO (qui sont supposés ici égaux à 120°) augmenteraient tous deux d'environ 5°.

2) Lorsque le groupement CH_2 est twisté à 90° ($\theta = 90^\circ$) les deux géométries optimales sont différentes :

$$T_{n \rightarrow \gamma} : \quad R_1 \sim 1.50 \text{ Å} ; \quad R_2 \sim 1.31 \text{ Å} ; \quad R_3 \sim 1.35 \text{ Å}$$

$$T_{\pi_3 \rightarrow \gamma} : \quad R_1 \sim 1.42 \text{ Å} ; \quad R_2 \sim 1.38 \text{ Å} ; \quad R_3 \sim 1.30 \text{ Å}$$

On remarque de plus que lorsque le triplet $T_{n \rightarrow \pi_3^*}$ est étudié dans la configuration de l'état fondamental il est déstabilisé lorsque l'angle de twist θ augmente (70 kcal/mole à 0°, 96 kcal/mole à 90°). Cette situation se reproduit pour les systèmes $\{R_1 R_2 R_3\}$ (1) et (2) mais s'inverse lorsque la relaxation augmente ; on pourrait schématiser en disant que (1) lorsque la relaxation stabilise le triplet $n \rightarrow \pi^*$, le twist le déstabilise, (2) lorsque la relaxation le déstabilise, le twist tend à le stabiliser.

Cette étude "géométrique" étant faite, l'intérêt de telles surfaces de potentiel pour l'interprétation des mécanismes photochimiques réside en leurs éventuelles intersections. Dans la figure V.7, le triplet $T_{n \rightarrow \pi_3^*}$ n'a pas été modifié (puisqu'il est en bon accord avec les données spectroscopiques) mais le triplet $T_{\pi_2 \rightarrow \pi_3^*}$ a été globalement abaissé de 20 kcal/mole afin d'obtenir une bonne coïncidence avec l'énergie d'excitation verticale (70 kcal/mole). Il apparaît alors que les deux surfaces ont, non plus une, mais deux courbes d'intersection AA' et BB'.

. Le calcul d'interaction de configuration se fait de la manière suivante. Le programme ne permet de calculer, lorsque ($0 < \theta < 90^\circ$) c'est-à-dire lorsque le plan de symétrie disparaît, que le triplet inférieur. Par exemple, dans la géométrie (0) de l'état fondamental, avec $\theta = 30^\circ$, on ne peut obtenir que le triplet $T_{n \rightarrow \pi_3^*}$ (à 76 kcal/mole sur la Figure V.6).

Le second triplet est obtenu par excitation virtuelle $\pi_2 \rightarrow n$ (son énergie est de 87 kcal/mole) et le terme non diagonal de l'interaction de configuration est déterminé sur les orbitales moléculaires du triplet $T_{n \rightarrow \pi_3^*}$. Ce terme non diagonal

Figure V 7 - Surfaces de potentiel ajustées sans interaction de configuration

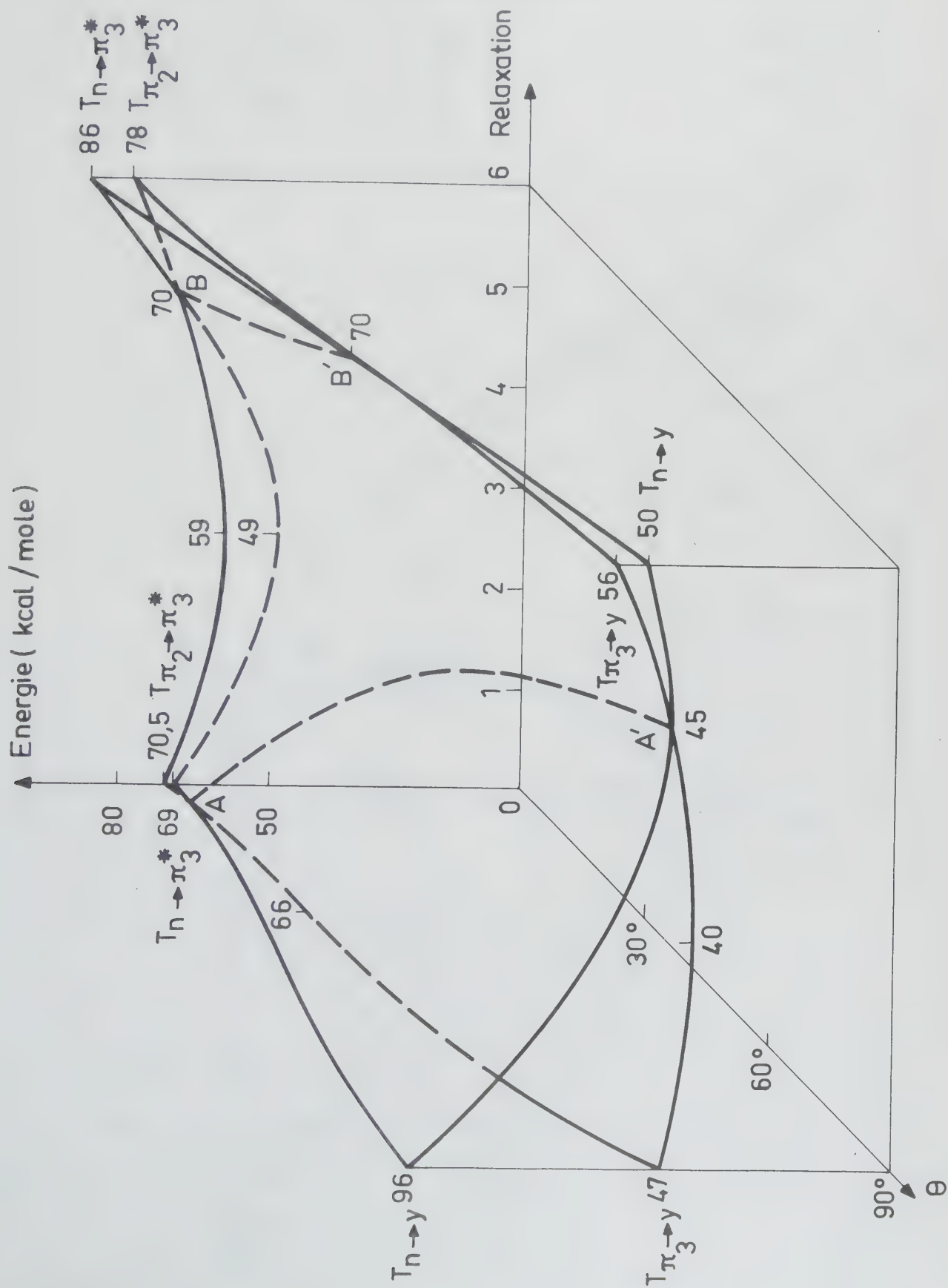
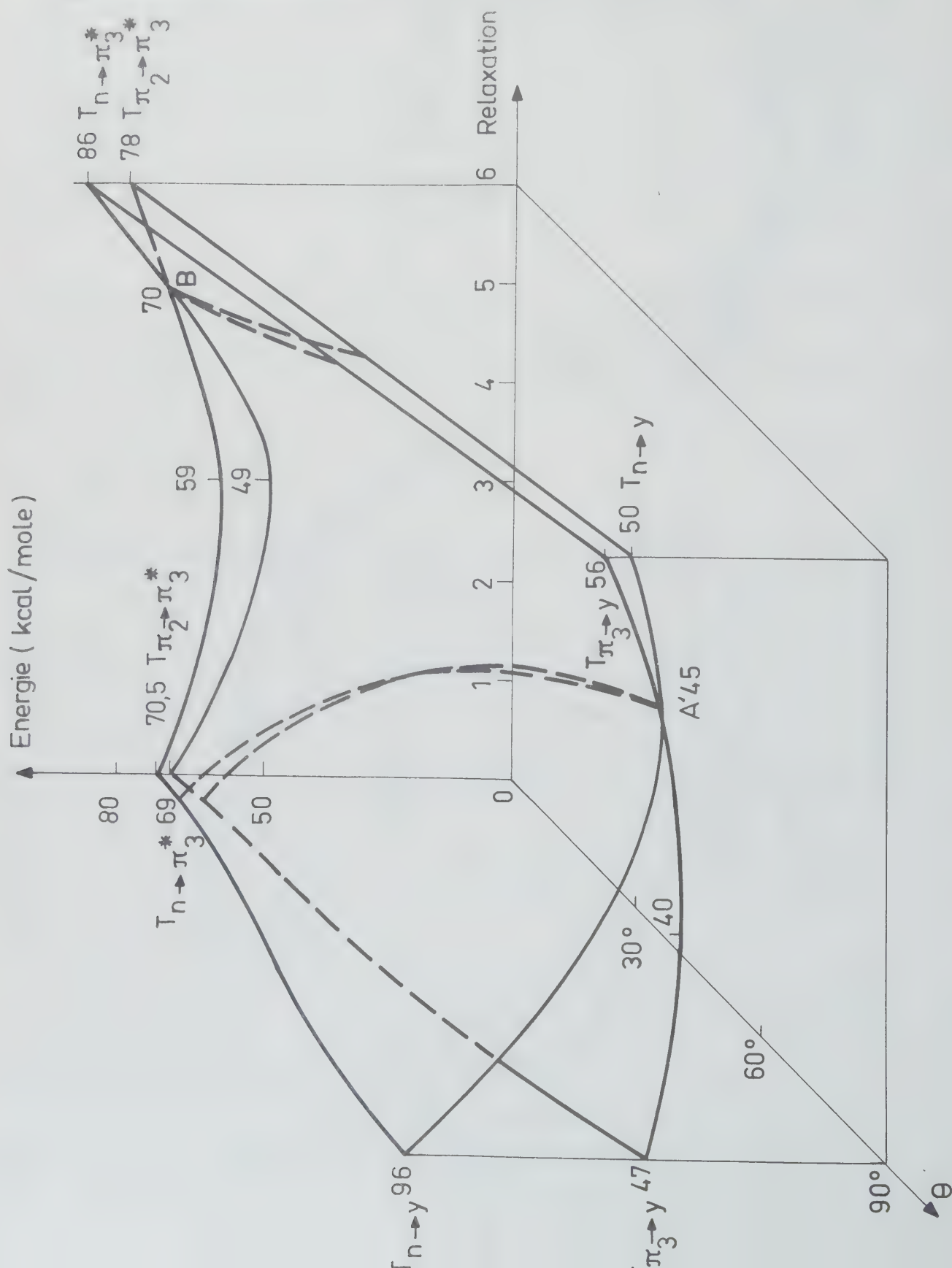
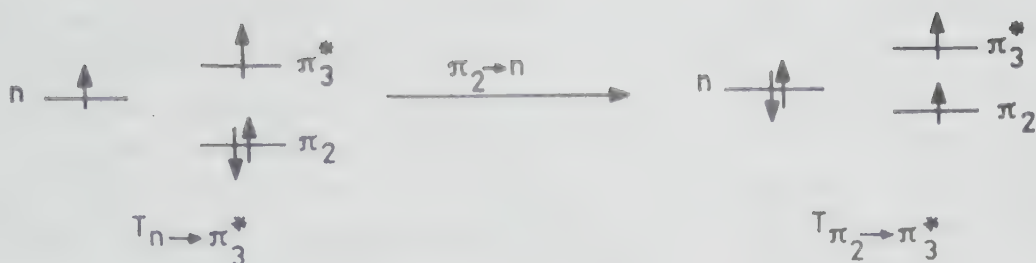


Figure V 8 - Nappes de potentiel après interaction de configuration.





est très faible, et est toujours inférieur à 0.010 ua.

- Lorsque l'interaction de configuration est effectuée on obtient (Figure V.8) deux nappes de potentiel qui ont deux points communs A' et B (où l'interaction de configuration n'intervient plus, les symétries spatiales des triplets étant différentes). Les triplets apparaissent alors de nature extrêmement variable, ainsi le triplet supérieur est successivement $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$, $n \rightarrow y$, $\pi_3 \rightarrow y$, $n \rightarrow \pi_3^*$ aux quatre sommets du diagramme. La seule notion qui subsiste est celle de triplet supérieur ou inférieur, notion qui ne peut plus être rattachée à la nature $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ du triplet que par des diagrammes "de phases" tels que celui de la figure V.9 pour le triplet inférieur.

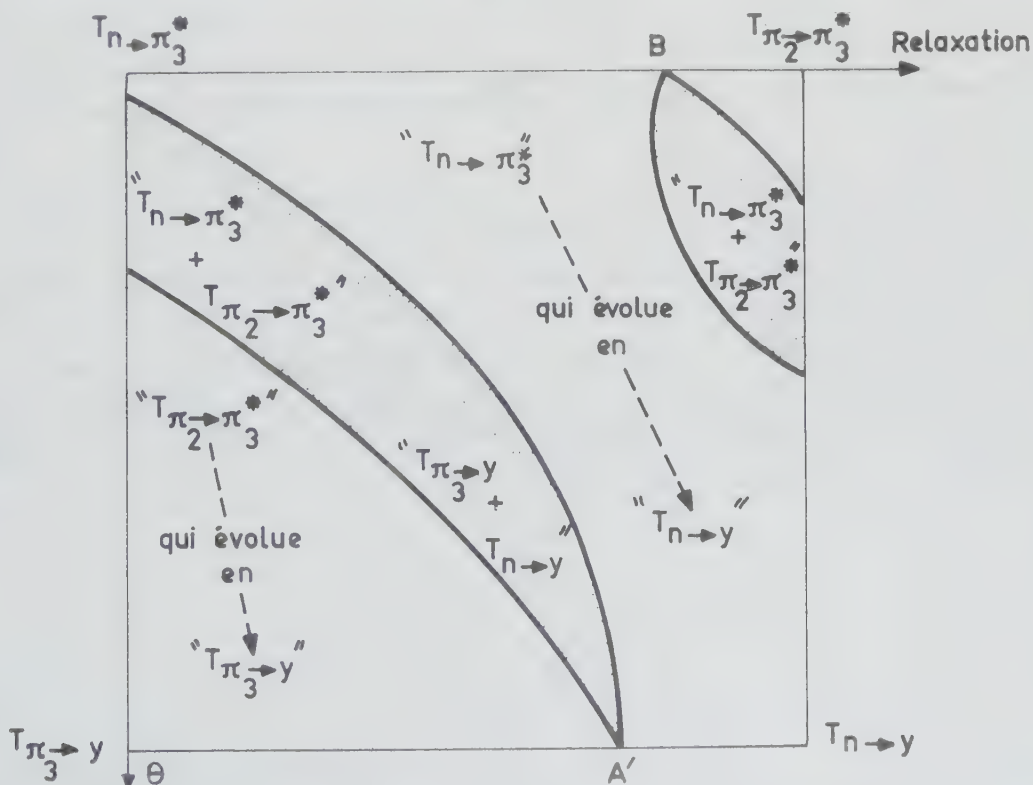


Figure V.9 - Diagramme des phases du triplet inférieur de l'acroléine. (Les zones hachurées sont des zones de mélange)

En conclusion il faut d'abord noter que cette étude des deux mouvements primaires que sont le twist et la relaxation implique l'entière liberté des mouvements dans la molécule. Ce n'est évidemment plus le cas dès que la chaîne énonique entre dans un cycle ou est substituée par des groupements volumineux. Il apparaît alors intéressant de voir si, par des mouvements secondaires moins "évidents", la molécule peut trouver un palliatif à ces "empêchements à la stabilisation". Un tel mouvement peut être le déplacement hors du plan de l'hydrogène porté par le carbone $C_{(2)}$. Son étude a été faite en détail sur la géométrie (0) de l'état fondamental en supposant que l'atome d'hydrogène restait dans le plan bissecteur de l'angle $C_{(1)}C_{(2)}C_{(3)}$. La figure V.10 montre l'évolution de l'énergie du système en fonction de θ_1 (angle de twist du CH_2 terminal) et de θ_2 (angle de la liaison $C_{(2)}H$ avec le plan de la molécule) pour le triplet $\pi \rightarrow \pi^*$. Les valeurs de θ_1 sont positives, celles de θ_2 peuvent être ou positives ou négatives, le mouvement accompagnant le twist ou s'oppose à lui. Les états excités $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ ont alors des comportements dissemblables.

- . le singulet et le triplet $n \rightarrow \pi_3^*$ ont leur point le plus stable à $\theta_1 = \theta_2 = 0$, le chemin de moindre déstabilisation (θ_1 passant de 0 à 90°) a lieu pour $\theta_2 = 0$ (le fond de la vallée coïncide donc avec l'axe θ_1).
- . le singulet et le triplet $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ ont leur point le plus stable à $\theta_1 = 90^\circ$ mais le meilleur chemin pour y parvenir, loin d'être aussi à $\theta_2 = 0$, implique un mouvement de l'hydrogène hors du plan et en sens contraire de la rotation du groupement terminal ; ce mouvement hors du plan est notable, il peut atteindre des valeurs de -45° .

Si donc la molécule est entièrement libre elle gagnera le point C optima mais si des contraintes interviennent, elle ne pourra atteindre, dans sa recherche de la stabilisation maximale, qu'un point tel que D. Elle pourra alors gagner environ 4 kcal/mole par rapport au trajet $\theta_2 = 0$. En ce point l'angle entre les orbitales $2p\pi$ sur les carbones $C_{(1)}$ et $C_{(2)}$ est voisin de 90° , légèrement supérieur même. Cette remarque pourra être intéressante dans l'étude des additions sur les énones cycliques (chapitre VI). Il faut de plus préciser que ce mouvement asymétrique s'atténue lorsque la relaxation croît, ainsi avec une géométrie (4) le trajet optima pour les états excités $\pi \rightarrow \pi^*$ se fait à θ_2 quasi-nul.

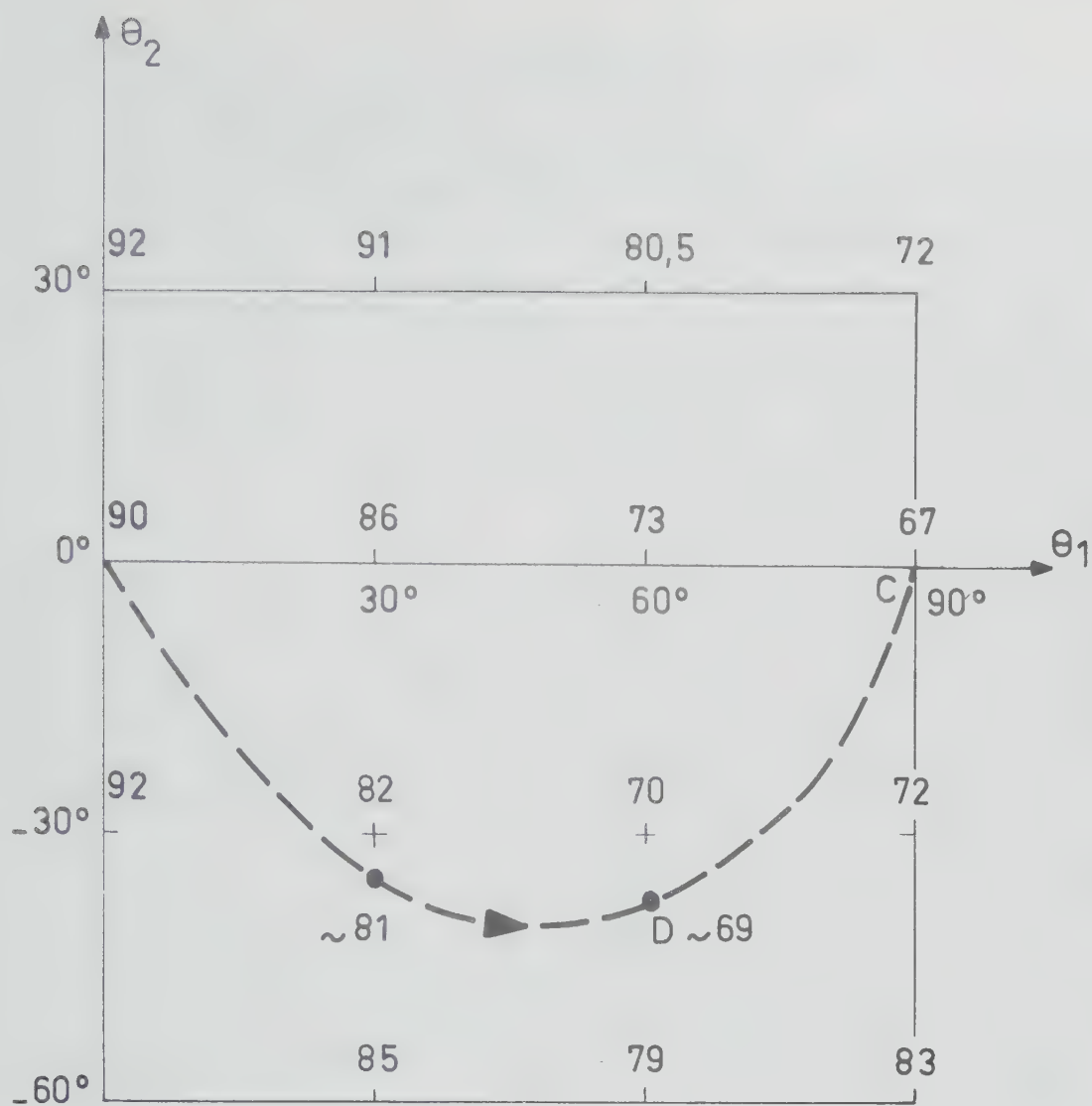


Figure V 10 - Mouvement hors du plan de l'atome d'hydrogène attaché à $C_{(2)}$.
(triplet $\pi \rightarrow \pi^*$)

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- P.G. Wilkinson et R.S. Mulliken, J.Chem.Phys. 23, 1895 (1955)
R. McDiarmid et E. Charney, J.Chem.Phys. 47, 1517 (1967)
J.F. Ogilvie, J. Chem. Phys, 49, 474 (1968)
A.J. Merer et R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 50, 1026 (1969)
M.B. Robin, R.R. Hart et N.A. Kuebler, J.Chem.Phys. 44, 1803 (1966)
A.D. Walsh, J. Chem. Soc., 2325 (1953)
R.S. Mulliken, Phys. Rev., 41, 751 (1932)
R.G. Parr et B.L. Crawford Jr., J.Chem. Phys. 16, 526 (1948)
J.C. Slater, Phys. Rev. 36, 57 (1930)
S. Rothenberg, J. Chem. Phys. 51, 3389 (1969)
M. Goeppert-Mayer et A.L. Sklar, J.Chem.Phys. 6, 645 (1938)
L. Burnelle et C. Litt, Mol. Phys. 9, 433, (1965)
R.G. Parr et R.S. Mulliken, J.Chem.Phys. 18, 1338 (1950)
C.R. Guerillot, R. Lissillour et A. Botrel, Theor. Chim. Acta, 3, 111 (1965)
a) H. Preuss, Integraltafeln zur Quantenchemie, Springer Verlag(1956)
b) Derivation and Tabulation of Molecular Integrals, Technical Note D.146, NASA
Washington(1959)
a) C. Reid, J.Chem. Phys., 18, 1950 (1950)
b) D.G. Evans, J. Chem. Soc, 1735 (1960)
a) J.M. Schulman, J.W. Moskowitz et C. Hollister, J.Chem.Phys. 46, 2759 (1961)
b) U. Kaldor et I. Shavitt, J. Chem. Phys. 48, 191 (1968)
c) M.B. Robin, H. Basch, N.A. Kuebler, B.E. Kaplan et J.Meinwald, J.Chem.Phys,48,
5037 (1968)
G.H. Kirby et K. Miller, Chem. Phys. Letters 3, 693 (1969)
G.A. Segal, J.Chem.Phys., 47, 1876 (1967)
Y. Jean, calculs non publiés
S.F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London) A 200 - 542 (1960)
I. Shavitt et M. Karplus, J.Chem. Phys. 43, 398 (1965)
a) R.K. Nesbet, Rev. Mod. Phys. 33, 28 (1961)
b) R.M. Stevens, J.Chem.Phys. 52, 1397 (1970)
R.K. Nesbet, Rev. Mod. Phys. 35, 552 (1963)
M. Jungen et H. Labhart, Theoret. Chim. Acta 9, 345 (1968)
A.D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 41, 498 (1945)
a) J.M. Hollas, Spectrochimica Acta, 19, 1425 (1963)
b) J.C.D. Brand et D.G. Williamson, Dis. Faraday Soc. 35, 184 (1963)

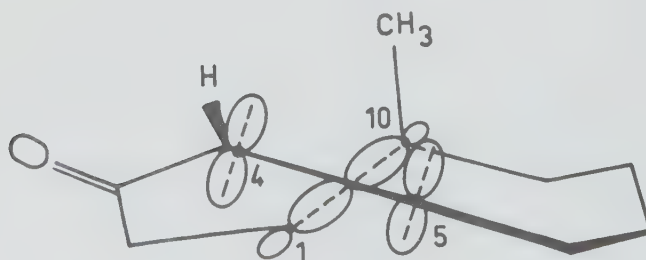
- R.S. Mulliken, Phys. Rev. 50, 1017 et 1028 (1932)
- T.H. Dunning Jr., W.J. Hunt et W.A. Goddard III, Chem. Phys. Letters 4, 147 (1969)
- P.E. Phillipson et R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 28, 1248 (1958)
- H. Taketa, H. Tatewaki, O. Nomura et K. Ohno, Theor. Chim. Acta, 11, 369 (1968)
- W.A. Goddard III, J. Chem. Phys. 48, 1008 (1968)
- B.S. Rabinovitch, J.E. Douglas et F.S. Looney, J. Chem. Phys. 20, 1087 (1952)
- Inuzuka, Bull. Chem. Soc. Japon, 33, 678 (1960) et 34, 6729 (1961)
- a) J.C.D. Brand, J. Chem. Soc. 858 (1956)
- b) Robinson, Can. J. Physics 34, 699 (1956)

CHAPITRE VI - PHOTOCHEMIE DES ENONES CYCLIQUES

INTRODUCTION

Ce chapitre, même s'il termine cette thèse, ne ressemblera guère à une conclusion. Il se propose beaucoup plus de faire le point des mécanismes actuellement envisagés pour diverses réactions photochimiques et donc de servir de base de départ aux travaux qui suivront cette thèse. Les réactions photochimiques semblent se diviser en deux classes :

- 1) les réactions qui résultent d'un changement dans la force des liaisons dû à la redistribution des électrons dans l'état excité de la molécule. On peut penser que les résultats du chapitre V pourront être utilisés à préciser ce type de réactions.
 - a) le réarrangement des 2.5 cyclohexadiénones (Introduction de la deuxième partie) tel que Zimmermann l'imagine, ne saurait rester insensible à des mouvements de twist sur les atomes 3 et 5, le caractère liant entre ces atomes pouvant en être notoirement accru.
 - b) la forme extrêmement diffuse de l'émission $T_{\pi\pi^*} \rightarrow S_0$ à 4°2 K de l'acétyl - testostérone (composé (15), du chapitre I) résulte de la géométrie d'équilibre non plane du système énonique excité. Un angle de 45° peut être atteint entre les orbitales $p\pi$ portées par les atomes de carbone 4 et 5. La cyclo-addition (15) $\rightarrow$ (16) (qui est du type : $[\pi_a^2 + \sigma_a^2]$) verra alors la formation de la liaison $\sigma(1) + p(5)$ très fortement, de la liaison $p(4) + \sigma(10)$ très légèrement, facilitées. Il faut de plus noter que lorsque le caractère sp^3 sur le carbone 5 croît (ainsi donc que la tendance à la liaison 1.5) le recouvrement $p(4) + \sigma(10)$ augmente lui aussi ² note 32.



1

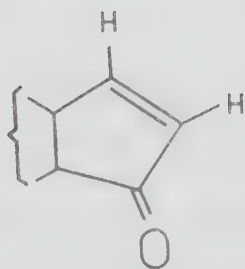
- 2) les réactions qui résultent de couplages vibroniques qui conduisent à l'excitation spécifique de certaines vibrations moléculaires. De tels couplages sont

particulièrement forts avec les vibrations de stretching (de haute énergie) et ces vibrations sont connues comme étant les accepteurs d'énergie préférés dans les processus de relaxation non radiative (dont les réactions photochimiques ne sont qu'un cas particulier). L'impact des résultats du chapitre V sur ce second type de réaction est au premier regard moins évident encore que ce premier regard puisse être bien trompeur.

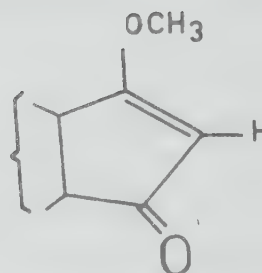
La caractéristique essentielle des composés énoniques est de posséder deux triplets ($n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$) extrêmement voisins. Ainsi les énergies d'excitation verticale respectives de ces deux triplets sont 69.2 et 70.4 kcal/mole pour l'acroléine en phase vapeur (chapitre V), 74.4 et 73.3 kcal/mole pour l'acétyl-testostérone ¹ dans le 2. méthyl-tétrahydrofuranne; un écart quasi-maximal semble être celui du composé obtenu à partir de l'acétyl-testostérone par méthylation en α (comportant donc le cycle : 2-méthyl-2-cyclohexénone) avec des énergies d'excitation verticale de 67 kcal/mole ($^3\pi \rightarrow \pi^*$) et de 75.3 kcal/mole ($^3n \rightarrow \pi^*$) et ce toujours dans le solvant tétrahydrofurannique. Pour un même groupe énonique de base la position respective des deux triplets dépendra donc :

- 1) des contraintes inhérentes aux cycles. D'une manière générale ³, l'énergie d'excitation est plus basse pour des composés dans lesquels les électrons "fuient" lors de l'excitation un site de contraintes. Ceci découle en définitive du principe de Franck-Condon. Si les mouvements nucléaires n'ont pas le temps d'intervenir lors de l'excitation, l'enlèvement d'électrons au voisinage d'une zone de tensions diminue l' "énergie de contrainte" dans l'état excité par rapport à celle dans l'état fondamental. Ainsi le maximum d'absorption du singulet $\pi \rightarrow \pi^*$ est à 2180 Å pour la cyclopenténone, à 2245 Å pour la cyclohexénone.
- 2) des substituants introduits dans les cycles. Si l'on admet que le comportement des triplets est qualitativement analogue à celui des singulets les groupes donneurs d'électrons (NH_2 , OH) abaissent les états $\pi \rightarrow \pi^*$ et peuvent les faire passer sous les états $n \rightarrow \pi^*$ ⁴. Ainsi le spectre de phosphorescence de (2) a une bande (0.0) à 74.5 kcal/mole et la structure caractéristique d'un triplet $n \rightarrow \pi^*$; celui de (3) n'a pas de structure, débute à 74 kcal/mole et semble issu d'un triplet $\pi \rightarrow \pi^*$ ⁵.
- 3) du solvant dans lequel sont menées les expériences. Dans les solvants paraffiniques (cyclohexane) le triplet $n \rightarrow \pi^*$ est l'état excité le plus bas ^{2 6}. Dans les solvants polaires (alcool isopropylique) l'énergie du triplet $\pi \rightarrow \pi^*$ est diminuée par solvatation ⁴, ce triplet devenant alors le triplet inférieur.

Il ne faut cependant pas oublier que ces mesures sont faites à 77°K et que les réactions chimiques se déroulent à 300°K. Le second niveau excité se dépeuplera donc toujours par conversion interne vers le premier niveau mais pourra, inversement, se



2



3

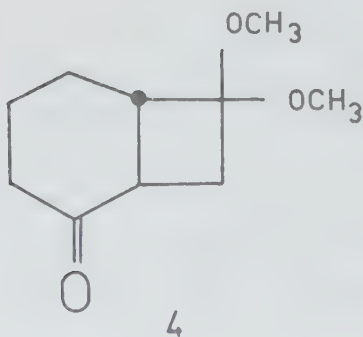
peupler "thermiquement", la différence d'énergie n'étant que de 2 ou 3 kcal/mole. L'étude des réactions est donc compliquée par la nécessité de distinguer entre des configurations dont l'équilibre est rapidement atteint, chacune pouvant conduire à des produits différents.

I - PHOTOANNELATION

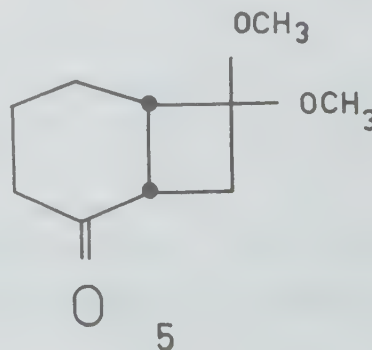
Les réactions d'isomérisation (chapitre I), de dimérisation (chapitre III) sont des réactions du premier type, des "réactions par remaniement électronique". Il en est de même de l'importante catégorie des réactions de photoannélation qui consistent en l'addition d'un dérivé carbonyle $\alpha\beta$ insaturé à une molécule différente dans son état fondamental.

1.1. Irradiation directe de l'énone.

La photoaddition du 1.1 diméthoxyéthylène à la cyclohexénone conduit à deux produits l'un (4) trans (46%), l'autre (5) cis (21%) ⁷. Le quenching différentiel des deux produits est le même ⁸.

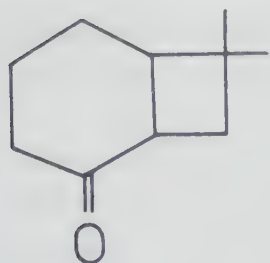


4

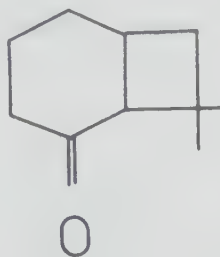


5

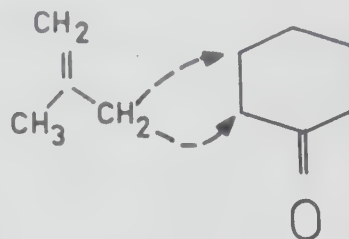
L'addition de l'isobutylène à la cyclohexénone donne un composé (6) qui semble être un produit primaire de la réaction (< 6%), les formes cis (4%) et trans (26%) de (7) et les deux produits (8).



6



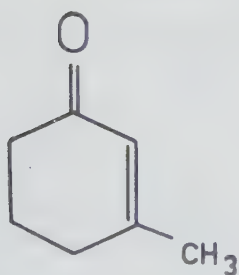
7



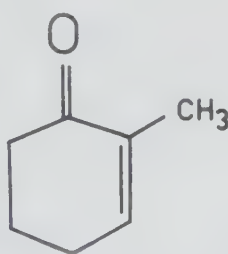
8

L'étude des additions sur les dérivés méthylés de la cyclohexénone semble poser deux problèmes :

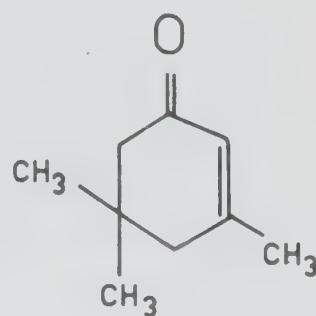
- 1) alors qu'avec la 3-méthyl-2-cyclohexénone (9) ni la vitesse de la réaction, ni la nature des produits (par exemple avec l'isobutylène) ne varient; la vitesse est fortement diminuée et le mélange obtenu est complexe lorsque l'on utilise la 2-méthyl-2-cyclohexénone (10) ⁷. Ceci suggère tout de suite que le carbone en α du carbonyle joue un rôle important.



9



10



11

- 2) l'irradiation directe de l'isophorone (11) amène la formation de trois produits avec le 1,1-diméthoxyéthylène : les composés du type (7) avec les fusions cis ou trans des deux cycles et la formation d'oxétane.
la distribution des produits dépend du solvant ; les produits cis et trans sont toujours présents mais l'oxétane absent en présence de t.butanol

représente 13% du produit final total en milieu benzénique et devient le produit majeur (43%) dans le n.hexane.

- . les expériences de quenching montrent cette fois (contrairement donc à la cyclohexénone) que le produit cis d'une part, le produit trans et l'oxétane de l'autre sont inhibés différemment (ainsi en présence de di-t-butyl-nitroxyde le composé cis est plus particulièrement touché⁷).

Le tracé qualitatif pour l'isophorone de nappes de potentiel analogues à celles obtenues au chapitre V pour l'acroléine peut alors fournir diverses hypothèses de travail:

- 1) une inversion des états excités (figure VI 1) peut être due à divers mouvements: twist seul, (point A), ou twist et relaxation (A') (ces deux mouvements étant limités par les tensions du cycle). Cette inversion peut aussi être produite par un effet de solvant: on passerait alors de la figure VI 1 (solvant non polaire comme l'hexane) à la figure VI 2 (solvant polaire comme l'acide acétique).
- 2) les divers produits peuvent être obtenus en divers endroits d'une même nappe (la nappe inférieure), la nature des orbitales mises en jeu en divers points de la surface de potentiel étant très variable. Un test théorique pourrait être le calcul des diverses énergies d'interaction sur une même nappe en utilisant les formules développées dans la première partie. Il serait en particulier séduisant que le mouvement (secondaire) hors du plan de l'hydrogène en α amène les orbitales éthyléniques en position orthogonale, structure qui, dans un mécanisme concerté ou non, pourrait donner les produits d'addition trans. Un substituant volumineux en cette position pourrait alors bloquer le mouvement et ralentir la réaction (cas de la 2-méthyl-2-cyclohexénone).
- 3) les deux groupes de produit peuvent venir chacun d'une nappe de potentiel différente. Le peuplement des deux nappes résulte de plusieurs facteurs. Le premier est que l'irradiation directe conduit au singulet ($n \rightarrow \pi^*$) à partir duquel le croisement inter-système est 10^3 fois plus rapide vers le triplet ($\pi \rightarrow \pi^*$) que vers le triplet $n \rightarrow \pi^*$ ⁹. Le second est la conversion interne entre les triplets, "mathématiquement" favorisée (en A et A' par exemple) par le mélange (interaction de configuration) des fonctions d'onde des divers triplets. Le troisième, qui agit en sens contraire du précédent, est le peuplement thermique avec une faible barrière de potentiel (2 à 3 kcal/mole) du triplet supérieur.

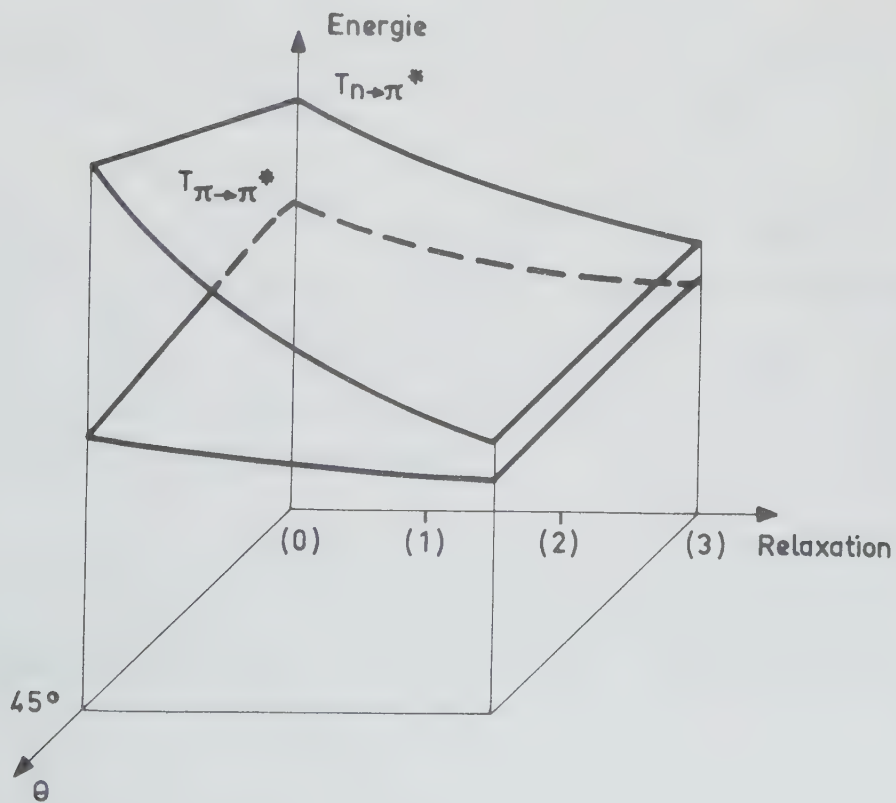
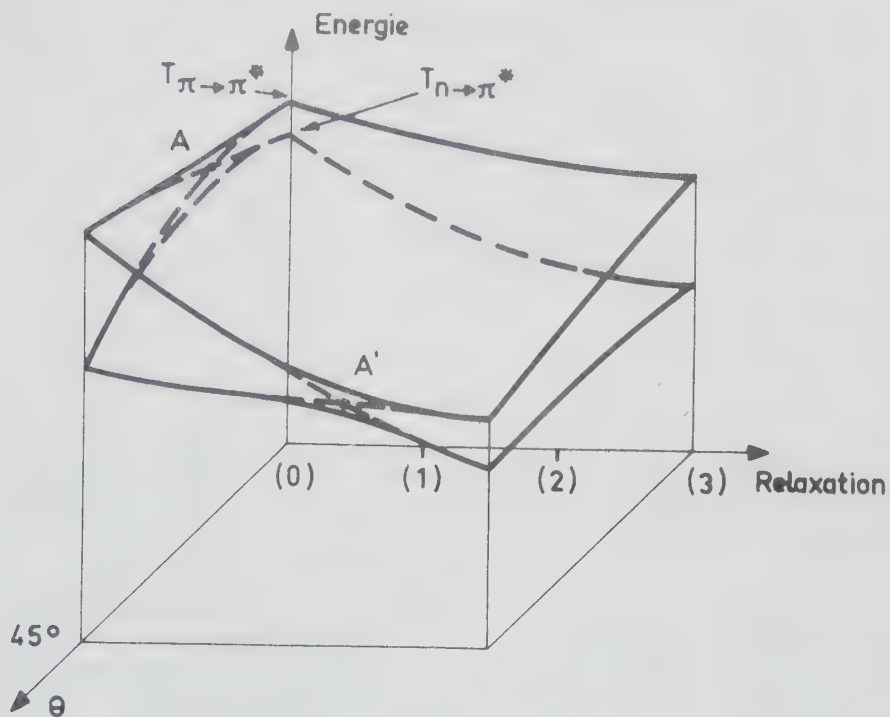
1.2. Photosensibilisation

Un simple exemple montrera que le mécanisme réactionnel se complique lorsque la sensibilisation remplace l'irradiation directe. Le triplet spectroscopique le plus bas

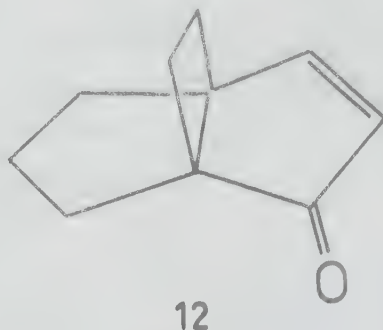
Nappes de potentiel pour l'isophorone.

En haut : Figure VI 1 (solvant non polaire)

En bas : Figure VI 2 (solvant polaire)



(11) est $n \rightarrow \pi^*$ (17 kcal/mole). Le rendement quantique de l'addition du cyclohexène par (12), addition sensibilisée par l'acétophénone, n'est que 20 % du rendement quantique de la réaction menée par irradiation directe ¹⁰.



S'il est prouvé que la réaction met en jeu un triplet énonique encore faut-il localiser aussi exactement que possible ce triplet et préciser sa nature. L'énergie du triplet de la cyclohexénone a été placée à 61 ± 1 kcal/mole par la technique de l'état photostationnaire ¹¹ ce qui contraste avec les résultats obtenus par Kearns sur des cyclohexénones plus rigides ^{1 12} : le triplet inférieur, $\pi \rightarrow \pi^*$, se trouve entre 67 et 73 kcal/mole. La situation a été clarifiée par De Mayo ¹³ qui tant chimiquement (en sensibilisant la dimérisation de la cyclohexénone par divers sensibilisateurs) que physiquement (quenching de la phosphorescence de divers composés par la cyclohexénone) a montré que le triplet réactif et le triplet le plus bas avaient des énergies voisines (66 à 68 kcal/mole) (si, au pire, ils ne sont pas analogues). Ceci corrobore la faible émission observée dans cette région sur la 4,4 diphénylcyclohexénone par Zimmerman ¹⁴.

La seconde certitude est la formation d'au moins un intermédiaire entre la cétone à l'état triplet et le produit d'addition (et ce avec une constante de vitesse k_r qui, ceci résulte de la cinétique de désactivation, vaut de 10^7 à 10^9). On peut penser à divers intermédiaires, soit un complexe (par exemple de transfert de charge ⁷) conduisant à un complexe excité (exciplexe), soit à un composé dans lequel une nouvelle liaison est formée (un diradical 1.4 par exemple), soit ces deux types à la fois (c'est le cas de la figure VI 3).

la nécessité d'un intermédiaire diradicalaire 1.4 résulte de deux types de résultats expérimentaux. L'addition des énones sur le cis et le trans hexène donne des mélanges différents de diastéréoisomères ce qui implique une rotation partielle autour de la nouvelle liaison σ du diradical 1.4 avant cyclisation. D'un autre

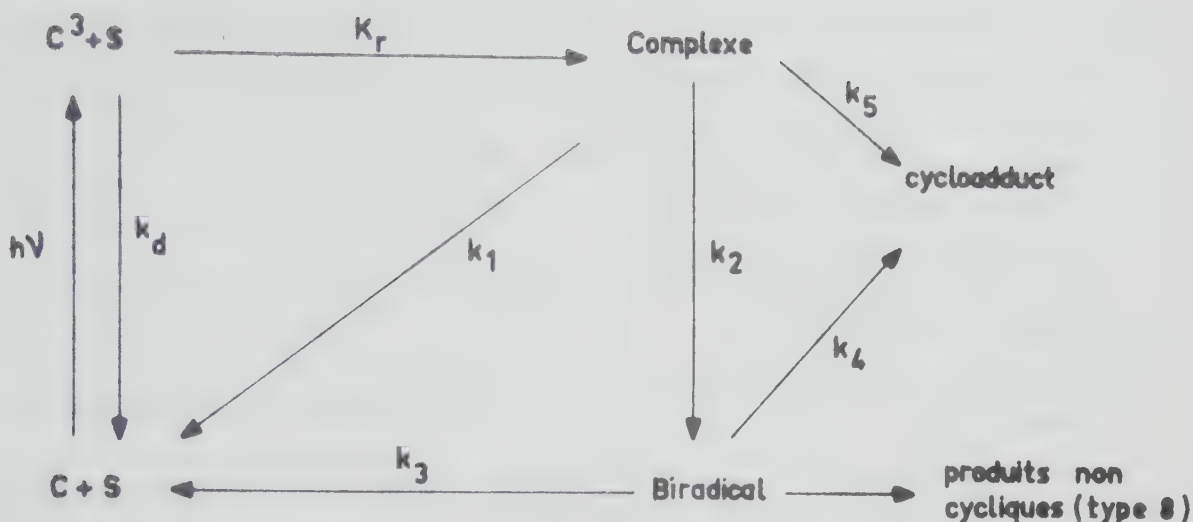


Figure VI 3 - Schéma cinétique d'une photoaddition de la cyclohexénone (c) en présence d'un sensibilisateur (s)

côté le diradical 1.4 explique, par un transfert 1.5 d'hydrogène, la formation des produits à chaîne ouverte contenant un centre d'insaturation ((8)).

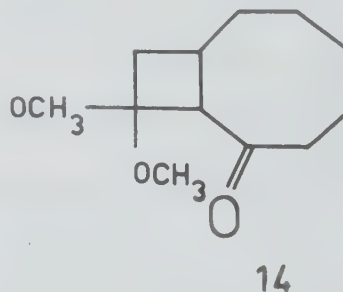
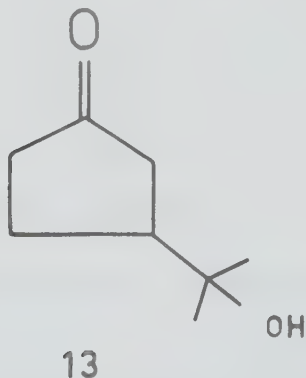
- ce diradical n'explique cependant pas tous les faits expérimentaux, ne serait-ce que la formation des produits d'addition trans qui, toujours présents, peuvent devenir le seul produit final (addition du tétraméthyléthylène à la diméthyl-4-4-cyclohexénone).

La formation d'un exciplexe pouvant se désactiver en les produits de départ rend bien compte de la différence de rendement quantique notée lors de l'étude de (12) (k_1 constante de vitesse de la désactivation du complexe étant supérieure à la constante de vitesse k_5 de formation des produits d'addition). Un tel exciplexe remet d'ailleurs en question les mécanismes à deux triplets (isophorone) et à triplet supérieur (cyclopenténone).

- Chapman a suggéré l'intervention de deux triplets réactifs pour deux types d'expériences. Il a observé d'une part ¹⁵ (voir chapitre III) que des proportions différentes de dimères tête à tête et tête à queue de l'isophorone sont obtenues par irradiation directe ou par sensibilisation par la benzophénone. Un complexe

isophorone-benzophénone étant considéré comme improbable, la seule explication est l'existence de deux triplets excités sélectivement. D'autre part les quenchings différentiels observés ⁸ dans l'addition du 1,1-diméthoxyéthylène sur l'isophorone et la 4,4-diphénylcyclohexénone peuvent certes être dus à deux triplets mais aussi à deux exciplexes différents conduisant aux deux isomères cis et trans via des biradicaux différents (le postulat de deux triplets réactifs n'est plus alors nécessaire). Ces deux exciplexes peuvent être soit interconvertibles (en un équilibre thermique dépendant du solvant) ou non (ils sont alors séparés par une barrière). La seconde situation semblerait plus probable.

- b) les annélations mettant en jeu la cyclopenténone sont sensibilisées par des composés ayant une énergie triplet supérieure à 73 kcal/mole. D'autre part la cyclopenténone désactive le triplet de la benzophénone (69 kcal/mole) à une vitesse quasi-contrôlée par la diffusion ¹⁶. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un triplet supérieur T_2 est responsable de la cycloaddition, et qu'un triplet inférieur T_1 inhibe la benzophénone (et conduit au produit d'addition (13) avec l'isopropanol obtenu par Pfau ¹⁷). Cette hypothèse ne s'avère cependant pas ici aussi nécessaire. Une argumentation cinétique, basée sur la formation d'un exciplexe benzophénone-cyclopenténone dont la vitesse de désactivation (k_1) est élevée par rapport à la vitesse de formation des produits (k_5), permet une bonne interprétation des phénomènes ¹³.



En conclusion de ce paragraphe on peut opposer au comportement des cycles moyens à cinq ou six chaînons celui des "grands" cycles. La cycloocténone conduit avec le 1,1-diméthoxyéthylène à l'adduct (14) ⁷ mais par un trajet réactionnel dont la première étape est l'isomérisation cis-trans de la cétone excitée, la seconde étant la cycloaddition thermique de l'oléfine sur la forme trans de la cycloocténone. La cyclohepténone s'avère inactive bien que son isomère trans soit connu.

II - ABSTRACTION D'HYDROGENE

Ce second paragraphe sur les réactions par "couplage vibronique" est lui aussi plus l'introduction d'hypothèses de travail et de formes de raisonnement nouvelles que l'exposé d'une théorie solidement établie. L'idée générale est de traiter les réactions photo-chimiques, du moins l'étape séparant l'espèce excitée A^* du produit final B, comme un processus de relaxation non radiatif ($A^* \rightarrow A$)¹⁸. Les réactions de transfert d'hydrogène sont extrêmement nombreuses (la plus importante d'entre elles étant la photo-synthèse) et le modèle impliquant la redistribution des électrons dans l'espèce excitée ne semble guère adapté à leur interprétation, ne serait-ce que parce que les liaisons σ contenant un hydrogène comptent parmi les moins polarisables.

2.1. Observations expérimentales

La décomposition des alcanes (ainsi d'ailleurs que celle des alcools, de NH_3 et de H_2O) photosensibilisée par le mercure 3P_1 a été étudiée en phases liquide et vapeur¹⁹; le fait expérimental majeur est que les liaisons les plus réactives ne sont pas les liaisons C-C σ "faibles" (énergies standard de formation entre 79 et 84 kcal/mole) mais les liaisons C-H σ "fortes" (énergies de formation entre 94 et 102 kcal/mole). Ce point incompatible avec l'interprétation classique (paragraphe I) se clarifie si l'on suppose un transfert d'énergie électronique du mercure en énergie vibrationnelle de l'alcane, les vibrations haute fréquence de "stretching" mettant en jeu les atomes d'hydrogène, étant les plus appropriées à recevoir cette énergie.

- a) la deutération de la liaison a un double effet. La vitesse de "passage" de l'énergie dépendant des intégrales de recouvrement vibrationnel (facteurs de Franck Condon), la deutération retardera les réactions (la fréquence des vibrations "deutérées" étant 1.35 fois plus faible que celles des vibrations "hydrogénées" correspondantes). Cet effet est quasi-indépendant de la température. L'autre effet, résultant de la différence des énergies de point zéro, est fortement dépendant de la température (dans la majorité des cas : $\nu_H - \nu_D > kT/h$) les constantes de vitesses étant reliées par une formule du type²⁰ :

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp \left\{ \frac{h(\nu_H - \nu_D)}{2kT} \right\} \quad (1)$$

L'étude expérimentale montre cependant que l'effet isotopique dans la réaction de quenching de $Hg(^3P_1)$ par les alcanes est pratiquement indépendant de la température²¹ : ceci suggère bien que le transfert d'énergie n'implique que les vibrations "hydrogénées".

b) La "nature" de l'atome d'hydrogène impliqué est très importante. Le rapport des sections efficaces de "quenching" est 1.35.170, le rapport des réactivités est 1.65.350 pour respectivement des atomes d'hydrogène primaire-secondaire-tertiaire ¹⁹. Dans le présent modèle ces différences sont interprétées en termes d'anharmonicité des vibrations. L'anharmonicité augmente en effet les facteurs de Franck-Condon ²² et provoque un transfert préférentiel vers les vibrations les plus anharmoniques, donc vers les atomes d'hydrogène les plus "faiblement" liés. La constante d'anharmonicité X est en effet reliée à la fréquence ω de l'oscillateur anharmonique et à l'énergie de dissociation D de la liaison par la formule ²³

$$X = \frac{\omega}{4 D} \quad (2)$$

D'une manière analogue, l'abstraction d'hydrogène par les cétones et les aldéhydes est considérée comme résultant du transfert d'énergie d'un état excité $n \rightarrow \pi^*$ vers une vibration de stretching voisine comportant un atome d'hydrogène. Cette notion de proximité entre le site d'excitation et l'atome d'hydrogène est essentielle puisque les interactions provoquant le transfert non radiatif décroissent (au mieux) en $1/R^6$ ²⁴. En ce qui concerne maintenant la nature de l'état excité, le singulet comme le triplet sont aptes à réagir ²⁵. Les réactions triplet sont cependant plus fréquentes : dans les composés carbonylés aromatiques l'absence de fluorescence $n \rightarrow \pi^*$ traduit un croisement intersystème singulet-triplet très rapide, dans les composés aliphatiques la durée de vie du triplet est $10^3, 10^4$ fois plus grande que celle du singulet ⁹.

2.2. Modèle proposé ²⁶

La conversion d'énergie électronique en énergie vibrationnelle est donc initialement contrôlée par l'excitation d'un (ou d'un nombre restreint) mode vibrationnel (qui ne met en jeu qu'un seul atome d'hydrogène et qui est un mode de "stretching" d'énergie élevée) ²⁷. Le fait qu'un seul atome d'hydrogène intervienne est mis en évidence par la variation linéaire de la vitesse de relaxation non radiative avec la densité d'atomes d'hydrogène dans l'environnement, il n'apparaît point d'effets "coopératifs".

. la probabilité pour que la réaction ait lieu est alors donnée par le rapport de la vitesse de réaction de l'espèce vibrationnellement excitée et de la somme : vitesse de réaction plus vitesse de relaxation vibrationnelle. La vitesse de réaction va dépendre d'une énergie d'activation, différence entre l'énergie de formation de la liaison à rompre et l'énergie fournie sous forme vibrationnelle lors du transfert.

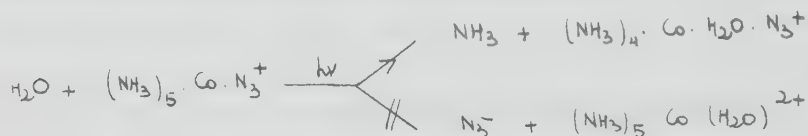
- des travaux récents tant théoriques ²⁸ qu'expérimentaux ont montré que la vitesse de relaxation vibrationnelle est lente devant la "vitesse" de vibration elle-même. Les molécules pourront effectuer de 10^3 à 10^7 vibrations avant relaxation selon que les temps de relaxation varient entre 10^{-6} et 10^{-4} sec. Un exemple extrême est celui de l'état $A \Sigma_u^+$ de la molécule N_2 (dans une matrice de "gaz rares solides") dont le temps de relaxation vibrationnelle varie entre 0.4 et 3.3 secondes ²⁹.
- enfin la vitesse de relaxation est lente aussi devant la vitesse de réaction correspondant à l'énergie d'activation (différence entre l'énergie de la liaison à rompre et l'énergie transférée au mode vibrationnel associé à cette liaison).

Le processus qui est responsable de la relaxation vibrationnelle est le transfert d'énergie à d'autres vibrations de la même molécule ou de l'environnement. On peut alors séparer les vibrations d'un système (exempt de liaisons triples) en deux groupes. Le premier inclut les vibrations de stretching associées aux liaisons CH.OH.NH (dont les fréquences varient entre 3000 et 3600 cm^{-1}); le second inclut toutes les autres vibrations.

- les fréquences du second groupe diffèrent notablement des fréquences des vibrations qui agissent comme acceptrices d'énergie. Ce couplage faible est tel que les vibrations du second groupe sont peu efficaces dans la relaxation des modes accepteurs.
- les vibrations du premier groupe se couplent fortement entre elles, donc en particulier avec les vibrations acceptrices dont la relaxation vibrationnelle est fortement précipitée (au point d'empêcher la réaction de rupture). Le rendement quantique des réactions de transfert d'hydrogène sera donc augmenté si l'on réduit au maximum la densité d'atomes d'hydrogène. On devra donc réduire la pression partielle de molécules contenant des atomes d'hydrogène, deutérer ou halogéner un certain nombre d'atomes d'hydrogène dans la molécule réactive, remplacer les solvants hydrogénés par des solvants aprotiques (CCl_4 ou CS_2). Ainsi le chloroforme subit une photolyse (sensibilisée par le benzène) qui conduit à l'hexachloroéthane ³⁰ ($\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_3\cdot + \text{H}\cdot$, il faut noter ici que la liaison C-H rompue a une énergie de liaison de 90 kcal/mole alors que les liaisons C-Cl, plus "faibles" ont une énergie de liaison de 75 kcal/mole. La fréquence de stretching de CH est par contre de 3200 cm^{-1} , très largement supérieure à celle de la liaison CCl : 761 cm^{-1}). Le chlorure de méthyle CH_3Cl (trois atomes d'hydrogène cette fois) ne subit pas une telle photolyse ³¹.

Le dernier point important que l'on peut préciser est le rôle de l'anharmonicité dans les facteurs de Franck-Condon. Pour des vibrations harmoniques l'intégrale (introduction de la seconde partie) $\langle \phi_{nB} | \phi_{0A} \rangle$ décroît lorsque n augmente. Ceci

signifie par exemple que la transformation chimique $A^* \rightarrow B$ sera favorisée par rapport à $A^* \rightarrow A$ si B est d'énergie plus élevée que A (une différence énergétique grande requiert des niveaux vibrationnels élevés). Ceci pourrait expliquer pourquoi des molécules électroniquement excitées donnent des produits relativement riches en énergie. Ainsi lors de la réaction des cations azido-pentamine-cobalt (II) ³²



la liaison forte $\text{Co}-\text{NH}_3$ est rompue de préférence à la liaison $\text{Co}-\text{N}_3$. Le trajet préférentiel (même si d'autres explications peuvent être imaginées) requiert la plus faible différence énergétique (et peut de plus être aidé par les vibrations N-H du groupe exclu) ³³.

Lorsque maintenant l'anharmonicité intervient, l'orthogonalité entre bas et hauts niveaux vibrationnels disparaît. Toute vibration d'une molécule qui l'entraîne vers une autre conformation stable doit alors être extrêmement anharmonique. Ainsi dans le schéma d'isomérisation des diénones de Zimmerman (Introduction de la seconde partie) l'excès d'énergie vibrationnelle dans (2) doit être contenu dans des vibrations de la liaison 3.5. La forme monocyclique (1) du système étant stable, une telle vibration de (2) doit être fortement anharmonique. En définitive le mélange vibronique de niveaux, conduisant à une valeur finie de la probabilité de transition (même si l'élément électronique est nul par symétrie) peut intervenir si des niveaux vibrationnels non symétriques du produit sont mis en jeu dans le processus de conversion. Ceci est une autre interprétation des lois de Woodward-Hoffmann ³³.

Dans le cas d'abstraction d'atomes d'hydrogène, la vitesse de transfert d'énergie dépend du recouvrement vibrationnel donc de l'anharmonicité de la vibration ²². Les vibrations les plus anharmoniques (donc les liaisons C-H les moins "fortes") sont les meilleures vibrations acceptant l'énergie; en tant que telles leur vitesse de réaction peut rivaliser avec leur vitesse de relaxation.

En définitive on pourrait dire que les réactions du second type ressemblent aux réactions thermiques. Elles ne mettent cependant en jeu qu'un (ou très peu) mode vibrationnel (alors que les réactions thermiques font intervenir nombre de vibrations moléculaires) et elles sont contrôlées par les processus de relaxation non radiative.

Par souci de clarté ce dernier chapitre a été scindé en deux parties, l'une concernant les réactions par "réorganisation électronique", l'autre les réactions par "couplage vibronique". La rédaction terminée, l'impression qui domine est que la classification semble quelque peu illusoire. La première partie pose le problème de l'intervention des espèces "non spectroscopiques" dans les réactions photochimiques. Ces espèces, issues de divers mouvements moléculaires (twist, bending, relaxation, mouvements hors du plan) nécessitent une théorie de la réactivité chimique, non plus électronique, mais vibronique. Les recherches en ce sens se précisent ainsi qu'en témoignent les travaux (perturbationnels et vibrationnels) de Bader ³⁴ et Salem ³⁵. La seconde partie pose le problème des processus non radiatifs (qu'ils mettent en jeu une "espèce": $A^* \rightarrow A$, ou deux: $A^* \rightarrow B$) dans lesquels le rôle des composés non spectroscopiques reste à élucider (en particulier les excitations "non verticales" vers les triplets "fantômes"³⁶). Ces processus non radiatifs semblent être essentiellement "locaux" (l'énergie se "concentrant" dans une vibration bien particulière) et leur description en termes de modes normaux n'est pas parfaite (en ces termes, l'énergie est répartie sur des combinaisons bien spécifiques de modes normaux : ainsi la rupture d'une liaison CH dans le benzène requiert une combinaison bien particulière des quatre modes normaux de C_6H_6 , deux d'entre eux étant doublement dégénérés). Il s'avère nécessaire d'élucider, surtout dans le cas de molécules formées de nombreux groupements identiques (6 groupements CH dans le benzène), la manière dont "voyage" l'énergie dans une espèce excitée. Ce point étant éclairci une théorie vibronique de la réactivité pourra être élaborée (encore qu'une théorie "ab initio" soit difficile à concevoir) qui pourra reposer sur des études expérimentales menées dans deux directions, d'une part une étude précise, pour un composé, des vitesses des divers processus non radiatifs et radiatifs, d'autre part la variation systématique des structure étudiées (afin d'établir des corrélations qualitatives semi-empiriques).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

- 1 G. Marsh, D.R. Kearns et K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, 51, 1890 (1968)
- 2 D. Bellus, D.R. Kearns et K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, 52, 971 (1969)
- 3 W.M. Schubert et W.A. Sweeney, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2297 (1955)
- 4 a) G. Porter, *Proc. Chem. Soc.* 191 (1964)
- b) G. Porter, *Pure and Applied Chem.* 9, 499 (1964)
- 5 W. Herz et M.G. Nair, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5474 (1967)
- 6 M. Kasha, *Disc. Far. Soc.* 14 (1950)
- 7 E.J. Corey, J.D. Bass, R. Le Mahieu et R.B. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 5570 (1964)
- 8 O.L. Chapman, T.H. Koch, F. Klein, P.J. Nelson et E.L. Brown, *ibid*, 90, 1157 (1968)
- 9 A. El-Sayed, *Acc. Chem. Research*, 1.8. (1968)
- 10 R.L. Cargill, P. de Mayo, A.C. Miller, K.R. Neuberger, D.M. Pond, J. Saltiel et M.F. Tchir
Mol. Photochem. 1, 301 (1969)
- 11 E.Y.Y Lam, D. Valentine et G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3482 (1967)
- 12 D.R. Kearns, G. Marsh et K. Schaffner, *J. Chem. Phys.* 49, 3316 (1968)
- 13 P. de Mayo, A.A. Nicholson et M.F. Tchir, *Can. J. Chem.* 48, 225 (1970)
- 14 H.E. Zimmerman et K.G. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 3749 (1968)
- 15 O.L. Chapman, P.J. Nelson, R.W. King, D.J. Trecker et A.A. Griswold, *Rec. Chem. Prog.* 28,
167 (1967)
- 16 P. de Mayo, J.P. Pete et M.F. Tchir, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 5712 (1967)
- 17 M. Pfau, R. Dulov et M. Vilkas, *Compt. Rend.* 1817 (1962)
- 18 a) S.A. Rice, I. McLaughlin et J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 49, 2766 (1968)
- b) R.D. Coulson et N.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4811 (1966)
- 19 J.G. Calvert et J.N. Pitts Jr., *Photochemistry*, Wiley, New-York 1966, p. 86 à 117
- 20 K.B. Wiberg, *Chem. Rev.* 55, 713 (1955)
- 21 K. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 5344 (1967)
- 22 W. Siebrand et D.F. Williams, *J. Chem. Phys.* 49, 1860 (1968)
- 23 G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure . I Spectra of Diatomic Molecules*,
Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1950, page 100
- 24 R.E. Ballard, *Spectrochim. Acta*, 24 A, 65 (1962)
- 25 P.J. Wagner et G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1245 (1966), 87, 4009 (1965)
- 26 A. Heller, *Mol. Photochem.* 1, 257 (1969)
- 27 A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2058 (1966)
- 28 B.J. Berne, J. Jortner et R. Gordon, *J. Chem. Phys.* 47, 1600 (1967)

- 29 D.S. Tinti et G.W. Robinson, J.Chem. Phys. 49, 3229 (1968)
- 30 G.P. Semeluk et I. Unger, Nature 198, 853 (1963)
- 31 J.T. Dubois et W.A. Noyes, J. Chem. Phys. 19, 1512 (1951)
- 32 J.F. Endicott et M.Z. Hoffman , J. Am. Chem. Soc. 90, 4740 (1968)
- 33 G.S. Hammond, Adv. in Photochemistry, 7, 373 (1969)
- 34 a) R.F.W. Bader, Mol. Phys. 3, 137 (1960)
b) R.F.W. Bader, Can. J. Chem. 40, 1164 (1962)
- 35 a) L. Salem, Chem. Phys. Letters, 3, 99 (1969)
b) L. Salem, Chem. in Britain 5, 449 (1969)
- 36 G.S. Hammond et coll., J. Am. Chem. Soc. 86, 3197 (1964)

